



HAL
open science

Contribution à la valorisation des goudrons de houille : le carbazole une voie vers l'indole? : alkylation réductrice des brais et de substances modèles

Laghnimi Tourirssa

► **To cite this version:**

Laghnimi Tourirssa. Contribution à la valorisation des goudrons de houille : le carbazole une voie vers l'indole? : alkylation réductrice des brais et de substances modèles. Chimie. Université Paul Verlaine - Metz, 1987. Français. NNT : 1987METZ013S . tel-01775727

HAL Id: tel-01775727

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775727v1>

Submitted on 24 Apr 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

B. 2

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DE METZ

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ

PAR

Laghnimi TOUIRSSA

Maître es Sciences

CONTRIBUTION A LA VALORISATION DES GOUDRONS DE HOUILLE

I - LE CARBAZOLE UNE VOIE VERS L'INDOLE ? II - ALKYLATION REDUCTRICE DES BRAIS ET DE SUBSTANCES MODELES

SOUTENUE LE 9 JUILLET 1987 DEVANT LE JURY :

EXAMINATEURS :

MADAME D. CAGNIANT, PROFESSEUR UNIVERSITE DE METZ

MM. R. GRUBER, MAÎTRE DE CONFERENCES METZ

G. KIRSCH, MAÎTRE DE CONFERENCES METZ

J.C BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ ANALYTIQUE CDF CHIMIE,

D.  SITE NANCY I

D. 022 420281 3 SITE DE METZ

J.L. ST. ROMAIN, INGENIEUR CDF CHIMIE VENDIN

ERRATA

RFX

<u>page</u>	<u>ligne</u>	<u>lire</u>	<u>au lieu de</u>
15	dernière	<u>9</u> R ₁ =H R ₂ =OH	<u>9</u> R ₁ =H R ₂ =H
30	Tableau 6b Système fermé 4ème ligne	-25 à 360°C	-0=25 à 360°C
34	6ème ligne	pouvant conduire	pouvant continuer
61	1ère ligne bas du Tableau	le cas de la RMN 13C	le cas du de la RMN 13C —
78	Fig. 11	M(TI-AR-TI)	M(TI-AR-TS)
78	avant dernière phrase	M(Bu)=masse de Bu	M(Bu)=masse de Bu= M-TI-AR-MTI
79	Tableau 19	M(TI)=2g	M(TI)=1g
80	1ère colonne Fig. 12	$\alpha \quad \beta \quad \gamma \quad \delta$ CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ ^{δ}
80	4ème ligne sous le tableau	CH ₃ ^{α}	CH ₃
85	Tableau 22 dernière ligne du tableau	C/H=2,56	C/H,56
86	Tableau 24 6ème ligne	\overline{Mn}	Mn
92	Tableau 26	ΔH	H
	8ème ligne	C100 H52	C100 52
104	2ème ligne	tableau 29	tableau 27
105	1ère ligne dessous du schéma	un N-butyle	une N-butyl
107	7ème ligne	temps de rétention en minute	temps de rétention
108	3ème ligne avant la fin	méthylés et butylés	méthylé et butylé

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DE METZ

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ

PAR

Laghnimi TOUIRSSA

Maître es Sciences

CONTRIBUTION A LA VALORISATION DES GOUDRONS DE HOUILLE

I - LE CARBAZOLE UNE VOIE VERS L'INDOLE ? II - ALKYLATION REDUCTRICE DES BRAIS ET DE SUBSTANCES MODELES

SOUTENUE LE 9 JUILLET 1987 DEVANT LE JURY :

EXAMINATEURS :

MADAME D. CAGNIANT,	PROFESSEUR UNIVERSITE DE METZ
MM. R. GRUBER,	MAÎTRE DE CONFERENCES METZ
G. KIRSCH,	MAÎTRE DE CONFERENCES METZ
J.C. LAUER,	CHEF DE SERVICE ANALYTIQUE CDF LORRAINE,
D. NICOLE,	PROFESSEUR UNIVERSITE NANCY I
D. PAQUER,	PROFESSEUR UNIVERSITE DE METZ
J.L. ST. ROMAIN,	INGENIEUR CDF CHIMIE VENDIN



BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv	19870265
Cote	S/M ₃ 87/13
	Magni

Président : M. DAVID Jean

U.E.R. "SCIENCES EXACTES ET NATURELLES"

Directeur : M. BONN Michel

PROFESSEURS :

Mathématiques

M. ARNAL Didier
M. CHIPOT Michel
M. DAX Jean-Michel
M. RHIN Georges
M. ROGER Claude
M. ROUX André
M. SCHMITT Bruno

Informatique

M. COUSOT Patrick
M. GARDAN Yvon
M. GOVAERT Gérard (IUT)

Mécanique

M. BERVEILLER Marcel (ENIM)
M. FERRON Gérard
M. MOLINARI Alain
M. PLUVINAGE Guy
M. POTIER-FERRY Michel
M. WEBER Jean-Daniel

Physique-Electronique

M. BARO Raymond (IUT)
M. CARABATOS Constantin (IUT)
M. CERTIER Michel (IUT)
M. CHARLIER Alphonse
M. DURAND Dominique

Physique-Electronique (suite)

M. HEIZMANN Jean-Julien (IUT)
M. HOCQUART Roger
M. KLEIM Roland (IUT)
M. KUGEL Godefroy
M. LEPLEY Bernard
M. LONCHAMP Jean-Pierre
M. MUTEL Bernard (IUT)
M. STEBE Bernard
M. TAVARD Claude
M. UZAN Edmond

Chimie

Mme CAGNIANT Denise
M. FALLER Pierre
M. MULLER Jean-François
M. PAQUER Daniel
M. WENDLING Edgar

Ecologie

M. NOURISSON Michel
M. PIHAN Jean-Claude

A ma fiancée IMANE

A mes parents

A mes Amis

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Carbochimie et de Synthèse Organique de l'Université de METZ sous la direction de Monsieur G. KIRSCH, Maître de Conférences.

Qu'il trouve ici toute ma reconnaissance pour les précieux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de ce travail.

J'exprime à Madame le Professeur D. CAGNIANT, Directeur du LCSO, mes remerciements pour son accueil et le soutien qu'elle m'a apporté durant mon séjour au sein du LCSO dans le but de mener à bien ce travail.

Je remercie tout particulièrement les services de Recherche et de Développement HGD pour le soutien et l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Je tiens à remercier vivement Monsieur J.C. LAUER, Chef du Service Analytique de CdF Chimie - Lorraine pour sa dynamique et fructueuse collaboration et l'intérêt qu'il a porté à ce travail. De même, je remercie Monsieur DAUBENFELD, Ingénieur, pour son apport très efficace en RMN ¹H et ¹³C.

Que Messieurs MORATTI et VOGEL trouvent ici mes vifs remerciements pour leur contribution en analytique.

Je remercie également Messieurs :

R. GRUBER, Maître de Conférence METZ

D. NICOLE, Professeur Université de NANCY I

D. PAQUER, Professeur Université de METZ

J.L. SAINT-ROMAIN, Ingénieur CdF Chimie VENDIN

d'avoir accepté de juger ce travail.

Qu'il me soit permis d'exprimer toute ma gratitude à Monsieur G. GUARATO, Mesdames C. TERVER, M. WANIOWSKI et F. SUMSKIS pour leur assistance technique et tout particulièrement Mesdames F. WUNSCH et V. PODDIG pour le soin et la patience dont elles ont fait preuve durant la réalisation de ce mémoire.

J'adresse enfin, à tous mes camarades chercheurs mes plus vifs remerciements pour la sympathie qu'ils m'ont toujours apportée.

AVANT-PROPOS

Le travail que nous présentons comprend deux parties distinctes dans leur objectif mais dont la finalité est commune : la valorisation des produits issus de la pyrolyse du charbon.

Dans la première partie, l'étude porte sur un constituant spécifique du goudron de houille : le carbazole et sur nos tentatives de sa transformation en indole.

La seconde partie traite de l'étude de quelques brais par alkylation réductrice.

Cette méthode permet, par une transformation chimique non destructive, de rendre soluble dans les solvants usuels les brais de pyrolyse facilitant ainsi leur caractérisation par application des méthodes spectroscopiques - résonance magnétique nucléaire en particulier-et chromatographiques.

L'alkylation réductrice a fait l'objet d'une mise au point récente dans notre laboratoire (C. RISCHNER - Thèse CNAM 1986) Nous l'avons appliquée à l'étude de l'influence du traitement thermique sur la structure des brais.

Par ailleurs nous avons étudié de façon parallèle le comportement de quelques systèmes hétérocycliques, typiques de ceux rencontrés dans les brais, vis-à-vis de l'alkylation réductrice.

TABLE DES MATIERES

AVANT-PROPOS

INTRODUCTION

1°) Les procédés de valorisation du charbon.....	1
2°) La carbonisation "Procédé moderne" de valorisation du charbon.....	
3°) Les goudrons de brais de pyrolyse - Valeurs d'usage.....	3
 PARTIE I - LE CARBAZOLE - UNE VOIE D'ACCES AU NOYAU INDOLIQUE ?.....	10
A - Rappels sur la réactivité du carbazole et des dialkyl-2,3 indoles.....	13
A-I - Réactions des noyaux aromatiques.....	13
1. Réduction.....	13
2. Oxydation.....	15
A-II - Substitutions électrophiles dans la série du carbazole....	
a) Cas de la substitution en -3 du carbazole.....	16
b) Cas de la substitution en -2 du carbazole.....	17
A-III - réaction sur l'azote	
1. Alkylation.....	18
2. Arylation.....	19
3. Acylation - Alcoxy carbonylation.....	19
4. Hydroxyméthylation - Amino alkylation.....	19
A-IV - Réactivité des dialkyles indoles.....	20
B - Stratégies envisagées pour la transformation du carbazole en indole.....	24
I - A partir du carbazole, du carbazole N-alkylé ou C-alkylé.....	24
II - A partir de carbazoles fonctionnalisés sur le noyau : hydroxy-2 carbazole.....	26
III - A partir du dihydro-1,4 carbazole <u>5</u>	27
IV - A partir du tétrahydro-1,2,3,4 carbazole lui-même et de ses dérivés fonctionnalisés sur le cycle semi-hydrogéné (Cycle A).....	29
a) A partir du tétrahydro-1,2,3,4 carbazole <u>3</u>	29
b) A partir du tétrahydro-1,2,3,4 carbazole fonctionnalisé sur le cycle A.....	29

1) Essais à partir de l'oxo-1 et l'hydroxy-1 THC.....	32
2) A partir de l'hydroxy-1 THC.....	34
3) A partir de l'hydroxy-2 THC.....	35
V - Essais à partir de dérivés N-substitués du THC.....	37
 PARTIE EXPERIMENTALE.....	 38
A - Synthèse des matières premières.....	38
Synthèse du N-méthylcarbazole.....	38
Synthèse du l'hydroxy-2 carbazole.....	39
Synthèse du dihydro-1,4 carbazole.....	41
Synthèse du tétrahydro-1,2,3,4 carbazole (THC) <u>3</u>	41
Oxydation du THC par SeO ₂	42
- oxo-1 THC.....	42
- hydroxy-1 THC.....	42
Synthèse de l'oxo-4 THC.....	43
Synthèse du méthoxy-2 carbazole.....	44
B - Protocole opératoire des diverses réactions envisagées pour l'ouverture du cycle A du carbazole.....	45
B-1 - Réactions d'oxydation.....	45
1) Fusion alcaline.....	45
2) Oxydation par KMnO ₄	46
3) Oxydation par CrO ₃ dans l'acide acétique. Protocole décrit pour le THC.....	46
4) Oxydation par RuO ₄	46
5) Oxydation par O ₂ /CuCl/pyridine.....	47
6) Oxydation par HNO ₃ /glyme.....	47
CONCLUSION.....	48
 <u>PARTIE II</u> : LE BRAI DE HOUILLE - STRUCTURE ET METHODES DE CARACTERISATION.....	 50
INTRODUCTION.....	50
1) Caractérisation des brais sur le plan industriel.....	50
2) Caractérisation d'un brai par application des méthodes d'analyses modernes.....	52

2.1. Fractionnement primaire.....	53
2.1.1. Extraction aux solvants sélectifs.....	53
2.1.2. Fractionnement par chromatographie par élution séquentielle (SESC) combinée à l'Extrographie (Ex)	54
3. Fractionnement secondaire.....	56
3.1. Techniques chromatographiques.....	56
3.2. Fractionnement secondaire par complexes de transfert de charge (TCI).....	59
4. Apport des méthodes spectroscopiques.....	60
4.1. Cas des déterminations en solution.....	61
4.2. Cas des déterminations à l'état solide.....	63
6. Détermination des masses molaires par VPO.....	63
CONCLUSION.....	64

PARTIE III - ALKYLATION REDUCTRICE

III.1 RAPPELS SUR LA REACTION D'ALKYLATION REDUCTRICE.....	66
1.1. Mécanisme d'alkylation réductrice.....	66
a) Réduction en présence d'un agent de transfert d'électrons.....	66
b) Réduction sans agent de transfert d'électrons.....	68
c) Alkylation.....	68
2. ALKYLATION REDUCTRICE DE QUELQUES ECHANTILLONS DE BRAIS.....	72
2.1. Origines des échantillons.....	72
2.2. Alkylation réductrice (AR) sur les fractions TI des brais de HGD-VENDIN 243/81 et 581/85.....	73
2.2.1. Comparaison des fractions TI obtenues par la méthode SIGRI.....	73
2.2.2. - L'alkylation réductrice a été conduite dans les conditions de l'Annexe 2 selon le schéma général....	74
2.3. Détermination du nombre de groupements butyles introduits par AR.....	78
a) Détermination de nBu sur la différence de masse entre les fractions de départ et fractions alkylées.....	79
b) Détermination de nBu à partir des spectres RMN 13C.....	80
3. AR sur les fractions TI préparées à partir du brai 14060 avant (A) et après maturation (B).....	86

CONCLUSION	
a) sur le plan des méthodes.....	91
b) sur le plan de l'interprétations des résultats de l'alkylation réductrice.....	91
ETUDE DES SUSBTANCES MODELES	
INTRODUCTION.....	95
I - Alkylation réductrice des systèmes polycycliques aromatiques condensés.....	99
II - Alkylation réductrice des systèmes hétérocycliques.....	104
a) Réduction.....	105
b) Alkylation réductrice des susbtances modèles.....	106
- carbazole.....	109
- N-CH ₃ carbazole.....	112
- Acridine.....	118
- Dibenzothiophène.....	121
- Hydroxy-9 phénanthrène.....	125
CONCLUSION GENERALE.....	130
ANNEXES.....	133
BIBLIOGRAPHIE	

TABLEAUX

<u>Numéros</u>	<u>Titres</u>	<u>Page</u>
1	- Bilan de la production des co-produits de la pyrolyse HT.....	3
2	- Principales utilisations des brais (cf 5)..	7
3	- Utilisation possible du carbazole (8a).....	11
4	- Utilisation du carbazole pour les composants électroniques (8b).....	11
5	- Réduction catalytique du carbazole <u>1</u>	14
6a	- Exemple de réactivité en -3 du carbazole.....	16
6b	- Essais d'oxydation du THC par fusion alcaline.....	30
7	- Hydrogénation catalytique de l'hydroxy-2 carbazole.....	35
8	- Hydrogénation catalytique du méthoxy-2 carbazole <u>6</u>	37
9	- Principaux tests de routine permettant la caractérisation d'un brai.....	50
10	- Réactivité thermique d'un brai et de ses fractions déterminée par la formation de TI et QI.....	59
11	- Déplacements chimiques des divers protons par rapport à la TMS.....	60
12	- Déplacements chimiques des divers carbones par rapport à la TMS.....	61
13	- Influence du groupement sortant (halogène) sur l'alkylation réductrice du charbon Illinois n° 6.....	68
14	- Influence de la nature du groupement alkylé (Iodure d'alkyle) sur la solubilisation par AR de différents échantillons du charbon..	68
15	- Caractéristiques des brais 243/81 et 531/85...	72
16	- Caractéristiques des TI des brais 243/81 et 531/85.....	73

TABLEAUX (suite)

<u>Numéros</u>	<u>Titres</u>	<u>Page</u>
17a	- Résultats de l'alkylation réductrice sur le brai 243/81.....	75
17b	- Résultats de l'alkylation réductrice sur le brai 531/85.....	75
18	- Comparaison des deux essais d'alkylation selon (5) et notre étude.	76
19	- Détermination de nBuI à partir de la variation de masse par alkylation....	79
20	- nBu pour 100 g de TI déterminés par RMN 13C.....	81
21	- nBu par 100g de TI ou pour 100 atomes de carbone de TI, déterminés par variation de masse et RMN 13C.....	82
22	- Préparation des TI à partir des brais A et B (10g) par application de la méthode SIGRI.....	85
23	- Résultats de l'alkylation réductrice sur les brais 14060 A et B.....	86
24	- Caractéristiques analytiques des fractions TI- AR -TS des brais A et B..	86
25	- Détermination de nBu par variation de masse après alkylation et par RMN 13C..	87
26	- Formules moyennées à 100 des fractions TI- AR -TS des brais 531/85, 243/81 et 14060 A et B.....	92
27	- Résultats de spectrométrie de masse des substances modèles étudiées en (5).....	102
28	- Principe et application des différentes techniques utilisées en spectrométrie de masse.....	104
29	- Réduction du carbazole et de l'acridine..	105
30	- Résultats de l'alkylation du carbazole (nBuI).....	109

TABLEAUX (suite)

<u>Numéros</u>	<u>Titres</u>	<u>Page</u>
31	- Alkylation réductrice du N-méthyl carbazole avec l'iodure de méthyle..	112
32	- Alkylation du N-méthyl carbazole avec nBuI.....	115
33	- Résultats de l'alkylation de l'acridine alkylée par nBuI.....	119
34	- Résultats de la CC-SM du dibenzo-thiophène alkylé par nBuI.....	123
35	- Résultats de la CC-SM de l'hydroxy-9 phénanthrène alkylé par nBuI.....	128

PLANCHES

1	- Essais d'oxydation à partir de l'éthyl-2 et de l'hydroxy-2 carbazole.....	25
2	- Essais d'oxydation à partir du dihydro-1,4 carbazole.....	28
3	- Essais d'oxydation à partir du tétrahydro-1,2,3,4 carbazole (THC).....	31
4	- Essais de fonctionnalisation du THC.....	33
5	- Essais d'oxydation de l'oxo-1 THC.....	33
6	- Voies de synthèse de l'hydroxy-2 carbazole.....	36
7	- Protocole de l'alkylation réductrice....	74
8	- Spectres RMN 1H et 13C des fractions TI-(AR)-TS du brai 531/85.....	83
9	- Spectres RMN 1H et 13C des fractions TI-(AR)-TS du brai 243/81.....	84
10	- Spectres RMN 1H des fractions TI-(AR)-TS du brai 14060.....	88
11a	- Spectres RMN 13C des fractions TI-(AR)-TS des brais 14060 A et B.....	89
11b	- Spectres RMN 1H du carbazole pur et réduit.....	107
12	- Chromatogramme CC du carbazole alkylé par nBuI.....	108

PLANCHES (suite)

<u>Numéros</u>	<u>Titres</u>	<u>Page</u>
13	- Spectres RMN 1H carbazole pur et du carbazole alkylé.....	110
14	- Chromatogramme CC du N-méthyl carbazole alkylé au CH ₃ I.....	111
15	- Chromatogramme CC du N-méthyl carbazole alkylé par nBuI.....	113
16	- Spectres RMN 1H du N-méthyl carbazole pur et alkylé par nBuI...	114
17	- Chromatogramme CC de l'acridine alkylée par nBuI.....	117
18	- Spectres RMN 1H de l'acridine pure et alkylée par nBuI et de l'acridane.....	118
19	- Chromatogramme CC du dibenzo-thiophène alkylé par nBuI.....	121
20	- Spectres RMN 1H du dibenzo-thiophène pur et alkylé par nBuI....	122
21	- Chromatogramme CC de l'hydroxy-9 phénanthrène alkylé par nBuI.....	125
22	- Synthèse de l'hydroxy-9 phénanthrène selon (84).....	126
23	- Spectres RMN 1H de l'hydroxy-9 phénanthrène pur et alkylé par nBuI.	127

SCHEMAS

<u>Numéros</u>	<u>Titres</u>	<u>Page</u>
1	- Valorisation des co-produits de la cokéfaction.....	5
2	- Valorisation de la coupe benzol.....	5
3	- Séparation du carbazole de la coupe anthracénique.....	10
4	- Substitution électrophile des dialkyl-2,3 indoles.....	21
5	- Organigramme des principales techniques d'analyses appliquées à l'étude des brais.....	51
6	- Extraction "SIGRI".....	52
7	- Extraction "PECHINEY".....	52
8	- Sonication.....	52

FIGURES

1	- Bilan matière d'une cokerie.....	4
2	- Coupes de distillation du goudron HT...	4
3	- Cyclisation de structures oligo-aryliques en systèmes péri-condensés (cf 6).....	8
4	- Exemple de caractérisation d'un brai HT par SESC-EX.....	54
5	- Analyse CPG d'une fraction asphaltènes d'un courant HT.....	56
6	- Résultats de la combinaison de l'extraction aux solvants sélectifs, de la séparation SESC, CLHP et de la CPG..	56
7	- Composition de la fraction éluée au pentane par SESC de la fraction huile et d'un brai HT.....	57
8	- Variation des potentiels d'ionisation des hydrocarbures polycycliques aromatiques.....	58

FIGURES (suite)

<u>Numéros</u>	<u>Titres</u>	<u>Page</u>
9	- Molécule modèle du charbon selon W.H. WISER (74 p..149).....	66
10	- \overline{Mn} des fractions CPG de sel d'ammonium <u>4</u> (R=NH ₄) en fonction du volume d'élution E Vi(CPG sur sephadex LH 60, pyridine 60°C).....	69
11	- Schéma du fractionnement après (AR) ..	78

ABREVIATIONS

- TEP : Tonne Equivalent Petrole
- BTX : Benzène-Toluène, Xylène
- VILSMEIER-HAACK : POCl_3 +Diméthylformamide - Réaction de formylation
d'aromatiques
- FRIEDEL-CRAFTS : Alkylation ou acylation d'aromatiques
- \triangle : chauffage
- ArX : Halogénure aromatique
- SeO_2 : Oxyde sélénieux
- THF : Tétrahydrofuranne
- DDQ : Dichloro-2,3 dicycano-5,6 benzoquinone-1,4
- RuO_4 : Tétroxyde de Ruthénium
- Sel de Fremy : Nitrosodisulfonate de potassium ($\cdot\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$)
- AcOH : acide acétique
- THC : Tétrahydro-1,2,3,4 carbazole
- AR : Alkylation réductrice
- CC : Chromatographie capillaire
- SM : Spectrométrie de masse
- IR : Infra-rouge
- HPLC : Chromatographie liquide à haute performance
- RMN : Résonance magnétique nucléaire H : proton ^{13}C : carbone 13
- TS ou TI : Toluène soluble ou insoluble
- HS ou HI : Hexane soluble ou insoluble
- SESC : Chromatographie par élution séquentielle
- Ex : Extrographie
- CPG : Chromatographie par perméation de gel
- TMS : Tétraméthylsilane
- MV : Matières volatiles
- $\overline{\text{Mn}}$: Masse moyenne en nombre
- Bu ou nBu : groupement butyle

INTRODUCTION

Situation du sujet de recherche dans l'économie actuelle des procédés de carbonisation du charbon.

Le travail présenté dans ce Mémoire comporte deux parties. La première traite du carbazole, constituant principal de certaines coupes de distillation du goudron de houille, et des possibilités de sa transformation par voie chimique en indole, produit à haute valeur ajoutée. La seconde concerne l'alkylation réductrice appliquée à plusieurs échantillons de brais et à un certain nombre de substances modèles. Notre objectif dans ce cas est d'apporter une contribution à l'étude des modifications de structures subies par les brais au cours de leur maturation, étude rendue possible par leur solubilisation consécutive à l'alkylation.

L'application à quelques substances modèles hétéroatomiques dont les structures sont typiques de celles rencontrées dans le goudron de houille, doit permettre d'approfondir sur un plan fondamental la réaction d'alkylation réductrice.

L'objectif commun à ces deux parties répond au souci d'apporter une contribution à la valorisation des co-produits de la pyrolyse par une meilleure connaissance de la réactivité (cas du carbazole) et de la structure (cas des brais).

Cette introduction sera donc consacrée à situer notre sujet de recherche dans une perspective économique en exposant la situation actuelle de l'obtention des goudrons et brais de pyrolyse.

1°) Les procédés de valorisation du charbon

L'utilisation principale du charbon extrait à l'échelle mondiale réside dans la combustion, satisfaisant ainsi plus de 40% de la demande énergétique avec une consommation de 1400 millions de tonnes soit 2000 millions de TEP (1 TEP = 1,460 T. charbon) (1).

La carbonisation (production du coke et sous produits - gaz de cokerie, goudrons et brais) intervient pour sa part à hauteur d'une consommation mondiale de 352 millions de tonnes de charbon (statistiques américaines de 1985). Au niveau mondial, la capacité d'enfournement est de 450 millions de tonnes (300 à 400 cokeries).

Quant aux autres voies d'utilisation du charbon, hydroliquéfaction et gazéification, elles n'ont pas dépassé, à l'heure actuelle, le stade pilote, exception faite de la transformation en carburants par le procédé Fischer-Tropsch pratiqué à l'échelle industrielle en Afrique du Sud.

Compte tenu de notre objectif nous rappellerons ci-après les principales caractéristiques relatives à la carbonisation.

2°) La carbonisation "Procédé moderne" de valorisation du charbon

La carbonisation (ou pyrolyse) peut être considérée comme une dismutation du charbon avec production d'une part de matières volatiles -gaz, goudrons et brais - et d'autre part d'un solide, le coke.

Selon les conditions expérimentales on distingue :

- la pyrolyse haute température (HT) = 900-1300°C

- la pyrolyse basse température (BT) = 400-700°C

Ces deux procédés diffèrent à la fois dans la qualité, la quantité et l'usage des produits obtenus.

Le procédé à haute température, le plus ancien, est actuellement de loin le plus important. Il conduit traditionnellement au coke sidérurgique, objectif principal de l'opération, les matières volatiles étant les sous-produits plus ou moins valorisés. A titre d'exemple il est regrettable de constater qu'actuellement encore certaines cokeries ne procèdent pas à la récupération des benzoles qui sont purement et simplement détruits par combustion.

La pyrolyse basse température, de conception plus récente, déplace le bilan au bénéfice des matières volatiles, la tendance moderne étant de considérer à la limite le semicoke comme sous produit, les matières volatiles à haute valeur ajoutée devenant le produit principal. Il est clair que les conditions de la pyrolyse conditionnent la structure chimique (goudrons - brais) et les qualités d'usage (coke ou semi-coke) des produits de la carbonisation.

Si à l'heure actuelle le procédé HT demeure le seul développé au stade industriel, sa mise en oeuvre peut subir d'importantes innovations par le développement de la co-pyrolyse. Ainsi, d'une part tous les charbons ne sont pas cokéfiants et le mélange de plusieurs variétés choisies en fonction de différents critères permet l'utilisation de charbons de mauvaises qualités cokéfiantes. D'autre part, l'adjonction d'additifs peut permettre d'orienter la carbonisation vers l'obtention de cokes spécifiques à valeur d'usage bien définie.

Les produits étudiés dans ce travail étant issus de la carbonisation HT, nous ne retiendrons dans la suite de notre exposé que ce dernier procédé.

3°) Les goudrons et Brais de pyrolyse - Production - Valeurs d'usage

Le tableau 1 situe l'importance de la production de certains co-produits de la pyrolyse aux plans mondial et national (chiffres fournis par le Centre de Pyrolyse de Mariéna).

Production annuelle

	Goudrons	Brais	Huiles anthracéniques	carbazole*
Monde	14x10 ⁶ T	7x10 ⁶ T	1.800.000T	~ 18000 T
France	600.000T	300.000T	80.000T	800 T

Tableau 1 : Bilan de la Production des co-produits de la pyrolyse HT

*Ces estimations reposent sur la teneur en carbazole (0,91%) d'une huile anthracénique déterminée par spectrométrie de masse (2).

Le bilan matière de la cokéfaction HT est présenté dans la fig. 1 (3).

L'ammoniac est retenu sous forme de sulfate d'ammonium par addition d'acide sulfurique.

Les goudrons sont séchés, pour éliminer l'eau (5% environ) et fractionnés dans une unité de distillation conduisant aux différentes coupes de la Fig. 2

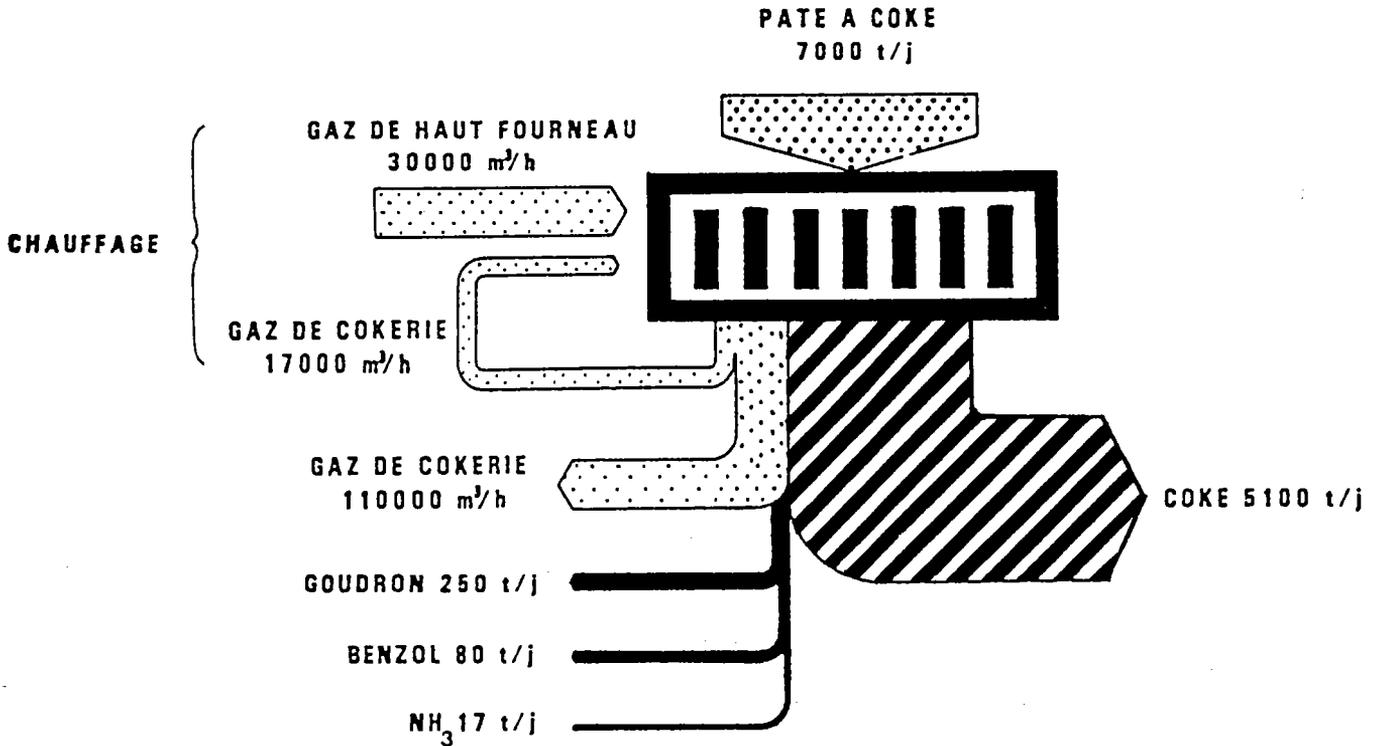


Fig. 1 - Bilan matière d'une cokerie

	Intervalle de distillation	%
→ Huile légère	180° C	0,5 - 1,0
→ Huile phénolique	180 - 205° C	2 - 4
→ Huile naphthalénique	200 - 230° C	8 - 12
→ Huile d'acénaphthène	240 - 290° C	6 - 14
→ Huile anthracénique	260 - 310° C	7 - 20
→ Huile de chrysène	320 - 370° C	7 - 20
→ Brai		48 - 52

GOUDRONS

Fig. 2 - Coupes de distillation du goudron HT

Le brai constitue donc la partie la plus importante du goudron avec 50% de son poids. Il représente aussi le produit à plus haute valeur ajoutée comme le prouve le schéma global de valorisation des co-produits de la cokéfaction (cf 3) (Schéma 1).

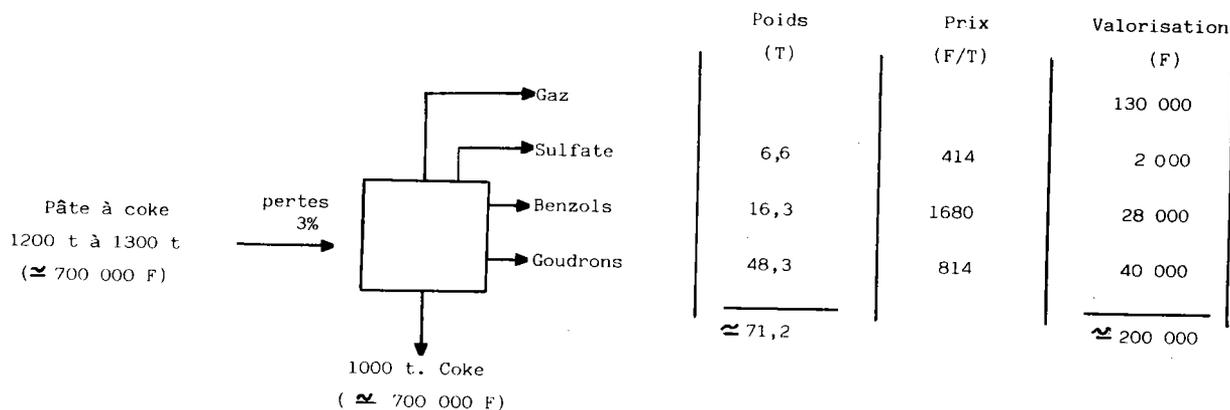


Schéma 1 : Valorisation des co-produits de la cokéfaction (cf 3)

Nous donnons également à titre indicatif le schéma 2 de la valorisation de la coupe benzol extrait des mêmes sources bibliographiques (3)

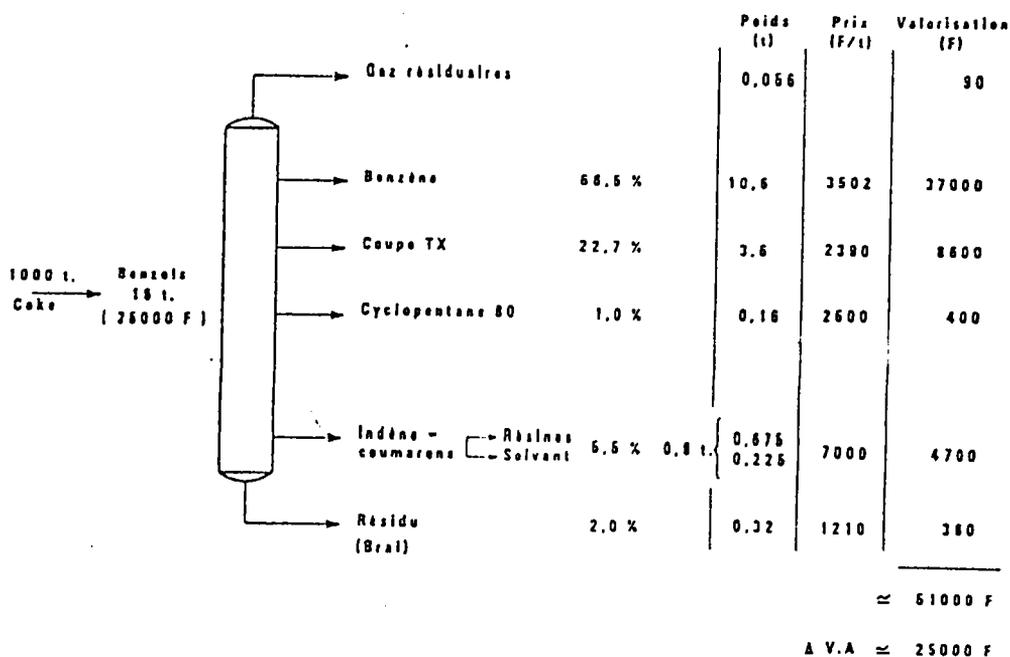


Schéma 2 : Valorisation de la coupe benzol

Ces deux schémas montrent que l'économie de la carbonisation réside non dans la production de coke mais dans la valorisation des co-produits.

Ceci nous conduit à préciser l'utilisation actuelle des goudrons et brais de pyrolyse HT et les considérations économiques qui commandent la stratégie de leur valorisation.

Le goudron de houille contient un grand nombre d'espèces chimiques potentiellement intéressantes. Elles ont été pour la plupart extraites dans la première moitié de ce siècle, cette extraction étant alors lucrative.

Actuellement la situation a nettement changé :

- d'une part les faibles quantités présentes dans le goudron ne sont plus toujours adaptées aux besoins de la chimie moderne (problème de taille).

- d'autre part, ces extractions nécessitent le recours à une suite d'opérations physico-chimiques complexes, dont les coûts (main-d'oeuvre - énergie) ont beaucoup augmenté. Alors qu'au début du siècle, la plus grande partie du prix de revient d'une molécule extraite du goudron était la part matière première, il est maintenant principalement constitué par les frais d'extraction. De sorte que dans de très nombreux cas, celle-ci n'est plus rentable.

Actuellement, en France, peu de molécules pures sont extraites du goudron de houille, il s'agit essentiellement des molécules les plus légères :
- benzène, toluène, xylène (BTX), phénol, crésols, xylénols, naphthalène.

Certains distillateurs étrangers (cf RUTGERSWERKE (4)) extraient en plus :

- Méthyl-naphthalènes, pyridine -picolines, quinoléine, carbazole.

Mais l'économie de la distillation du goudron est surtout assise sur la production de mélanges :

- huile de lavages pour gaz de cokerie ;
- créosotes pour la protection des bois ;
- huiles de fluxages pour bitûmes ;
- huile pour noir de carbone ;
- mélanges bitûme-goudron pour enduits routiers superficiels ;
- brais divers.

Les applications des brais sont nombreuses. Elles sont récapitulées dans le Tableau 2.

BRAI		KS*	TRAITEMENT	UTILISATION
Brai d'agglomérés		70°C	sans traitement	-Fabrication d'agglomérés ou boulets de charbon (fines de charbon + brai) -Fabrication d'assiettes pour le tir sportif aux pigeons d'argile (brai + chaux)
Brais d'électrode	Brai liant	80-90°C	condensation thermique (380-400°C pendant 10à15h)	Fabrication d'électrodes de carbones (utilisées essentiellement dans l'industrie de l'aluminium) Brai liant + brai d'imprégnation + coke de brai ou de pétrole=électrode
	Brai d'imprégnation	70°C	sans traitement	
Brai "dur"		150°C	Oxydation du brai encore chaud par l'oxygène de l'air	Intermédiaire de la fabrication du coke de brai et du brai plastifié.
Coke de brai			cokéfaction du brai "dur"	Fabrication d'électrodes de carbone et de graphite
Brai plastifié		100-120°C	Mélange de brai "dur" et d'huiles de goudron ou de produits synthétiques (ex. : résine époxyde)	Revêtement anticorrosion (conduites métalliques) cartons goudronnés
Brai de moulage		150°C	Même traitement que celui du brai "dur" + broyage → petites billes	Liant pour sable de moulage
Brai pour tuyaux en fibres		55à 60°C	Sans traitement. Brai issu de la distillation d'un goudron contenant peu de matière quinoléine insoluble	Fabrication de tuyaux en fibres de cellulose par imprégnation du brai à 165°C
Emulsion de brai		40°C	Emulsion d'un brai à KS faible dans l'eau + émulsifiant organique	Revêtement anticorrosion utilisé en seconde couche.

* KS = point de ramollissement

Tableau 2 : Principales utilisations des Brais (cf 5)

A noter que l'industrie de l'aluminium, en particulier, et l'électrométallurgie, en général, restent les plus grands consommateurs de brais via l'utilisation d'électrodes graphitées et d'électrodes de carbone. Leur fabrication implique un traitement thermique à 375-500°C pendant une dizaine d'heures à des pressions variées (maturation des brais).

Au cours de la maturation, plusieurs réactions peuvent se produire principalement au niveau des systèmes aromatiques = condensation avec perte d'hydrogène, fragmentation et alkylation (6a). La figure 3 illustre d'après ZANDER (6b) la formation de systèmes aromatiques péricondensés à partir de structures oligoaryliques.

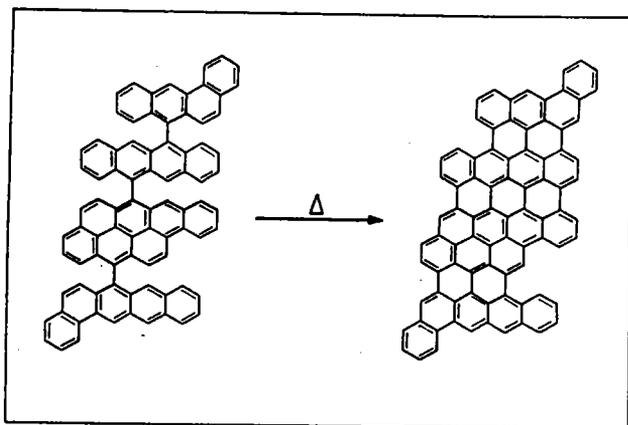


Figure 3 : Cyclisation de structures oligo-aryliques en systèmes péricondensés (cf 6)

La maturation conduit à une augmentation du point de ramollissement, à une amélioration des propriétés de graphitisation et à la transformation d'un matériau isotrope en matériau anisotrope.

Au cours de cette introduction nous avons montré l'intérêt économique des procédés de valorisation qui peuvent concerner soit un produit défini (ex.=production du naphthalène) soit une coupe dans sa globalité (ex = brais). Nous retrouvons donc les deux axes de notre recherche :

a) Essai de valorisation du carbazole par sa transformation en un produit à haute valeur ajoutée, l'indole. Rappelons qu'à l'heure actuelle, en France, le carbazole n'est pas séparé industriellement du goudron de houille, sa valeur d'usage en tant que tel ne justifiant pas son extraction.

b) Contribution à l'étude de la structure des brais et à celle des modifications induites par le traitement de maturation, par la mise en oeuvre de l'alkylation.

Notre plan de présentation sera le suivant :

PARTIE I - Le Carbazole - Une voie d'accès au noyau indolique?

PARTIE II - Le brai de houille - Structure et Méthodes de caractérisation.

PARTIE III - L'alkylation réductrice :

- Moyen d'étude des Brais de houille

- Etude sur substances modèles.

CONCLUSION

PARTIE I

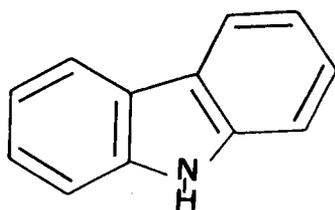
LE CARBAZOLE - UNE VOIE D'ACCES AU NOYAU

INDOLIQUE ?

PREMIERE PARTIE - Le carbazole - Une voie d'accès au noyau indolique ?

INTRODUCTION

Le carbazole 1 est présent dans le goudron de houille, principalement sous la forme de l'hétérocycle de base accompagné de ses dérivés substitués en C1, C2 ou C3. Il se trouve concentré lors de la distillation du goudron (cf p. 4), dans la coupe anthracénique E =260-310°C.



1

Notons que GRAEBE l'a isolé la première fois en 1872 (7) à partir d'anthracène brut.

Si l'on tient compte d'une teneur de 1,5% dans le goudron brut, ceci représente - sur la base d'une production annuelle de goudrons en France de 600.000 T - un tonnage de 1300 T/an de carbazole.

La séparation du carbazole de la coupe anthracénique de distillation du goudron de houille se fait selon le schéma 3 ci-après (cf 8).

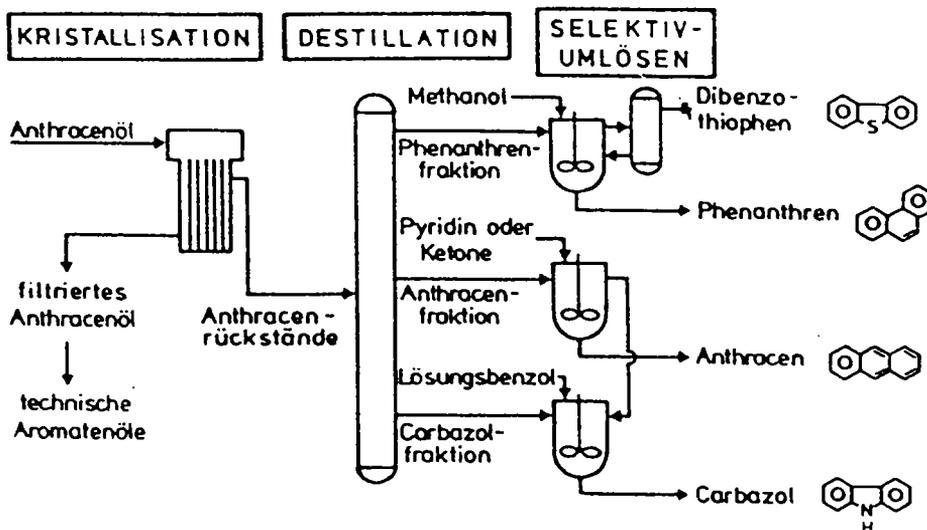


Schéma 3 : Séparation du carbazole de la coupe anthracénique

Si le noyau carbazolique se retrouve dans de nombreux composés naturels, notamment dans les alcaloïdes (9), la plupart des dérivés carbazoliques sont des produits de synthèse totale.

Les utilisations potentielles du carbazole sont rassemblées dans le tableau ci-après extrait de l'article général de COLLIN (8a) relatif aux principaux constituants du goudron de houille (dans l'hypothèse de la rentabilité de leur extraction) et complété d'après les données d'un rapport japonais parvenu récemment à notre connaissance (8b).

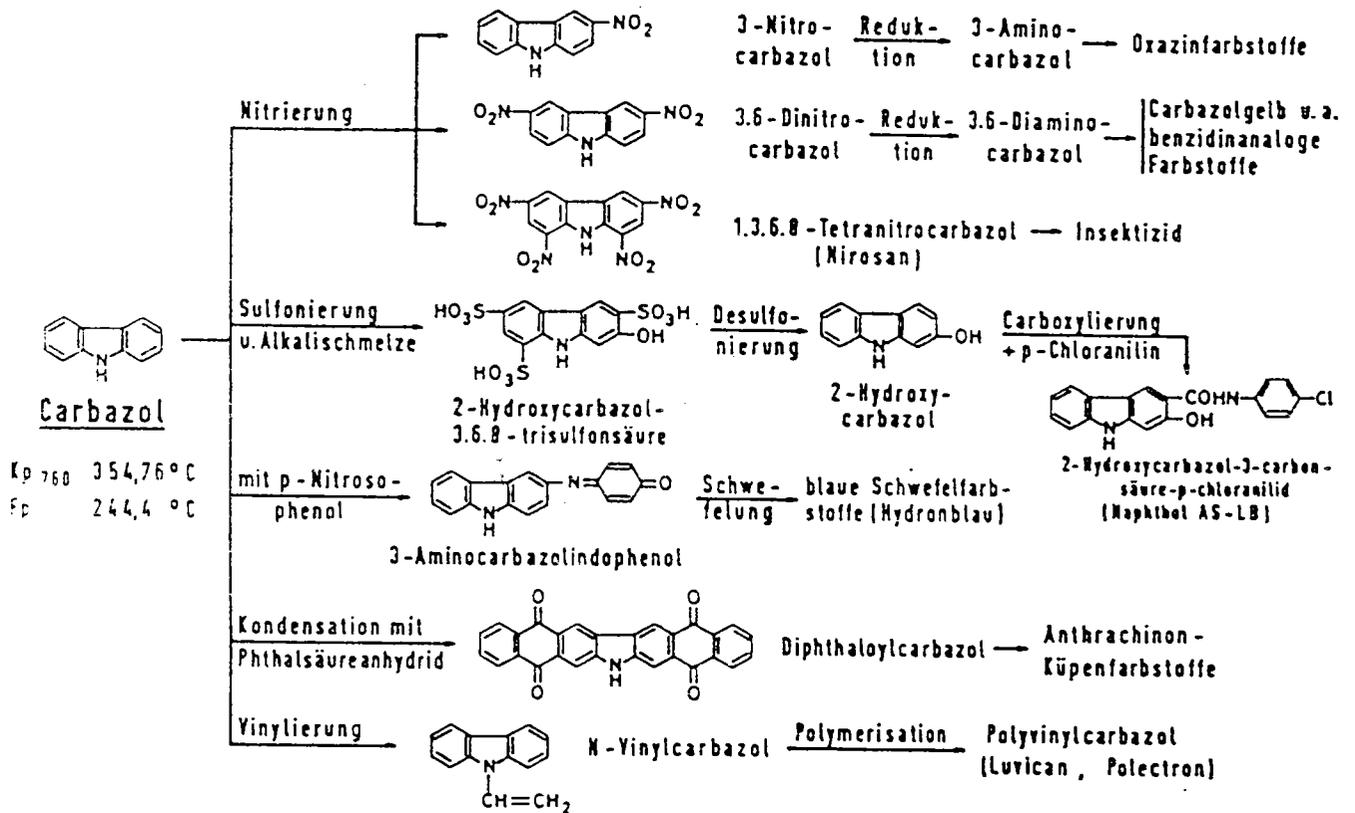


Tableau 3 : Utilisations possibles du carbazole (8a)

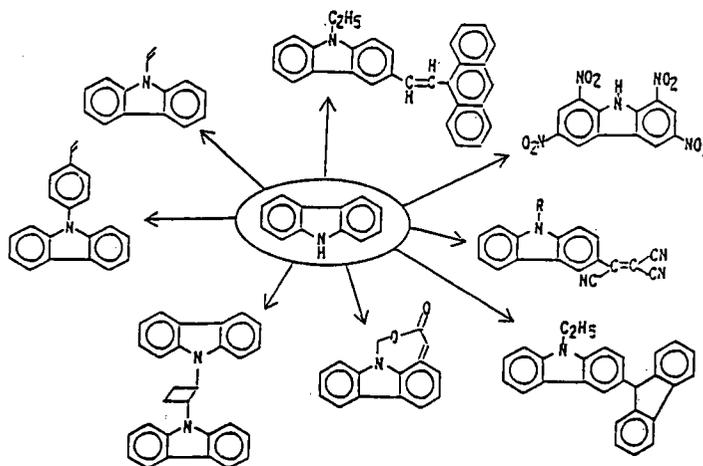
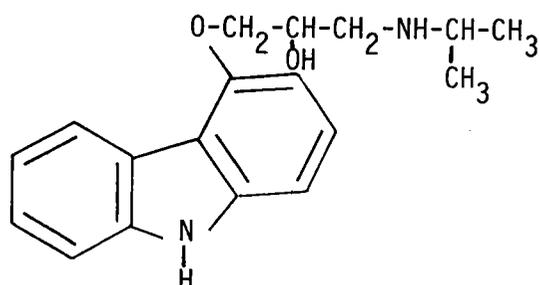


Tableau 4 : Utilisation du carbazole pour les composants électroniques (8b)

A part la chimie des colorants, la plus grande utilisation du carbazole concerne la chimie des polymères avec la fabrication du N-vinyl carbazole et sa polymérisation.

Rares sont les dérivés à activité physiologique contenant un système carbazolique simple.

Le seul exemple à notre connaissance, est le "carbazolo1" 2 utilisé pour son activité β bloquante (10).



Toutefois ces dernières années, au suivi des Chemical Abstracts, une tendance vers l'utilisation de la structure carbazolique à des fins thérapeutiques se rencontre régulièrement (acides α -carbazolyl propioniques etc...).

Malgré toutes ces applications les quantités de carbazole disponibles actuellement sont trop importantes et son prix de vente trop bas, ce qui pose la question de la rentabilité de son extraction à partir de la coupe anthracénique en absence d'une valorisation par transformation en produits à haute valeur ajoutée.

L'idée de transformer le carbazole en indole était donc une possibilité de valorisation et nous avons, avec le soutien de partenaires industriels, envisagé cette voie et entamé des travaux de recherches dans ce sens.

Avant d'aborder cette partie du travail il est bon de rappeler quelques propriétés chimiques du carbazole et de ses dérivés.

Le tétrahydro carbazole est le plus important d'entre eux. Sa réactivité l'apparente aux dialkyl-2,3 indoles.

Notre exposé suivra donc le plan suivant :

A - Rappels sur la réactivité du carbazole et des dialkyl-2,3 indoles.

B - Stratégies envisagées pour la transformation du carbazole en indole.

A - Rappels sur la réactivité du carbazole et des dialkyl-2,3 indoles

La réactivité du carbazole peut être traitée sous trois aspects :

A-I - Réactions des noyaux aromatiques = réduction et oxydation

A-II - Réactions de substitution électrophile

A-III - Réactions sur l'azote

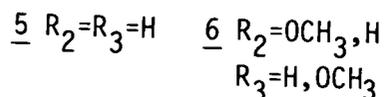
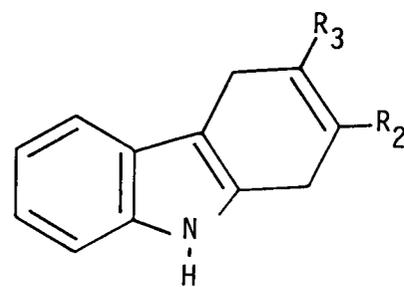
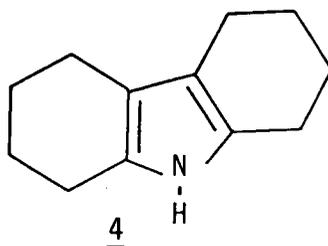
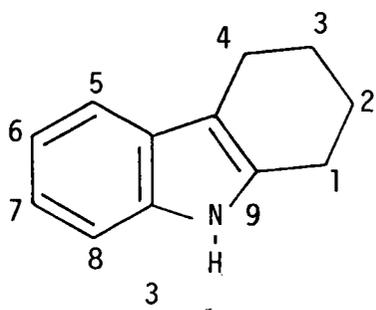
A-IV- Réactivité de la chaîne latérale des dialkyl-2,3 indoles.

A-I - Réactions des noyaux aromatiques - Réduction et oxydation

D'une façon générale la réduction du noyau carboxylique par les agents chimiques ou l'hydrogénation catalytique est difficile.

A-I-1- Réduction

La réduction catalytique du carbazole peut conduire selon les conditions au tétrahydro-1,2,3,4 carbazole 3, à l'octahydro-1,2,3,4,5,6,7,8 carbazole 4 ou au dérivé dihydro-1,4 5.



Le tableau 5 rassemble les principales conditions relevées dans la littérature ainsi que les résultats obtenus.

Catalyseurs	Conditions	Résultats	Réf.
Ruthénium (5%/C) ou Rhodium	décaline 250°-17atm 500°-34atm	53% <u>3</u> 81% <u>4</u>	(11)
Nickel (Eau)	Eau-68atm 200°C	90% <u>4</u>	(11)
Nickel (Eau-pH12)	Eau-68atm 250°	87% <u>3</u>	(11)
Nickel		<u>5</u>	(12)
Nickel de Raney, H2		87% <u>4</u>	(11)
Nickel de Raney, H2 pyridine, 100-200atm		<u>5</u>	(13)
<u>Réduction de Birch*</u>			
Na-NH3 liq. NH4Cl		<u>5</u>	(14)
Li-NH3 liq. propanol-2		<u>5</u>	(15)(16)
Li-n-propylamine		<u>3(97%)</u>	(11)
			(notre
			étude)

Tableau 5 : Réduction catalytique du carbazole 1

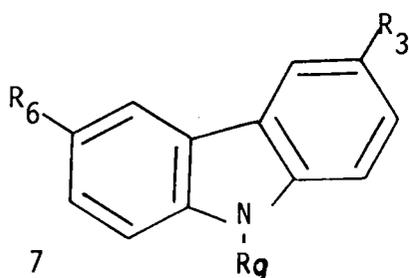
*appliqué au carbazole et au méthyl-9 carbazole.

L'introduction d'un groupement méthoxyle en -2 ou en -3 oriente la réduction de BIRCH vers l'obtention régiosélective des dérivés 6.

A-I-2 - Oxydation

La stabilité du système carbazolique est illustrée par la réactivité vis-à-vis des principaux oxydants utilisés en série aromatique = les produits principalement isolés sont des oligomères du carbazole.

Ainsi le permanganate de potassium dans l'acétone conduit essentiellement au bicarbazole-9,9' (17) 7a, ainsi que, par exemple, aux tri et tétramères (18) 7b, et 7c. Par contre, le permanganate de potassium (ou le bichromate de potassium dans l'acide acétique) conduit au bicarbazole-3,3'. Enfin, l'oxydation anodique donne également le dimère 7a.



7a R3=R6=H

R9=CBZ

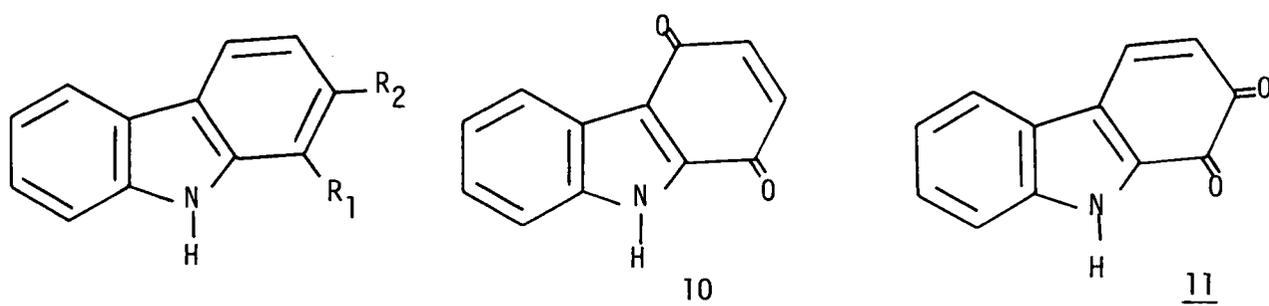
7b R3=R9=CBZ

7c R3=R6=R9=CBZ

CBZ = carbazole

Une revue sur l'oxydation électrochimique des carbazoles à été publiée (19).

L'oxydation des hydroxy-1 et -2 carbazoles 8 et 9 par le nitrosodisulfonate de potassium (sel de Fremy) conduit respectivement aux p. et o. quinones 10 et 11 (20).



8 R₁=OH R₂=H

9 R₁=H R₂=H

A-II - Substitutions électrophiles dans la série du carbazole

Assimiler la réactivité du carbazole à celle de son modèle ouvert la diphénylamine conduit à prévoir une réactivité préférentielle en -3 (ou 6) et en -1 (ou 8). Toutefois la présence de l'azote hétérocyclique entraîne une assez grande versatilité de la réaction selon les conditions.

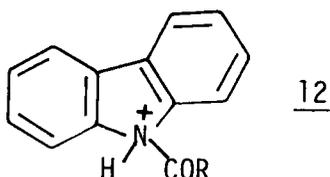
a) Cas de la substitution en -3 du carbazole

Le tableau 6a rassemble quelques exemples de réactivité en -3 du carbazole (cf. Réf. dans JOULE (41)).

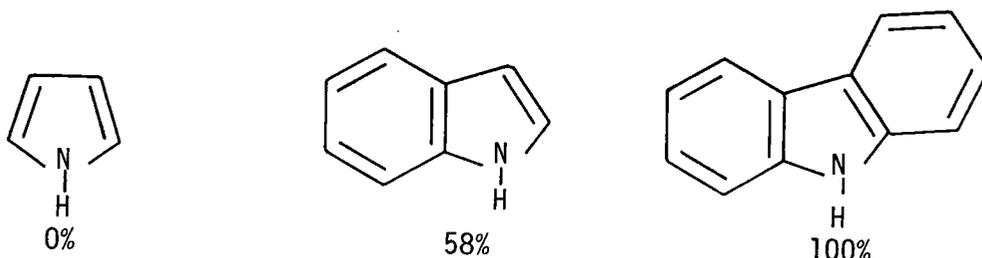
Réaction	Position -9	Réactivité
Halogénéation	libre	-3
Nitration	Blocage par un groupement nitroso	-3 (21)
Formylation (VILSMEIER-HAACK)	Blocage par un groupement aryle ou alkyle	-3
Alkylation-acylation (FRIEDEL-CRAFTS)	Blocage par un groupement aryle ou alkyle	-3
Acétylation	Blocage par un groupement attracteur (ex. : acétyle)	-2

Tableau 6a : Exemples de réactivité en -3 du carbazole

Dans le cas de la réaction d'acylation, en absence de blocage de l'azote en -9, l'acylation peut avoir directement lieu sur l'azote avec formation de l'intermédiaire 12 dans lequel l'aromaticité due au cycle central a été perdue (22).



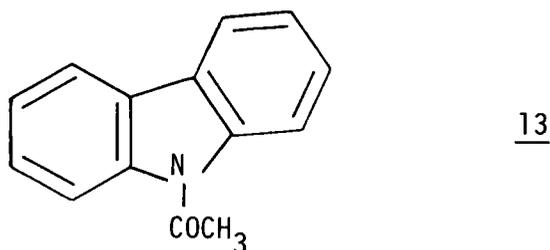
A noter que la réactivité de l'azote, vis-à-vis de la trifluoroacétylation, varie selon la série des hétérocycles azotés (22).



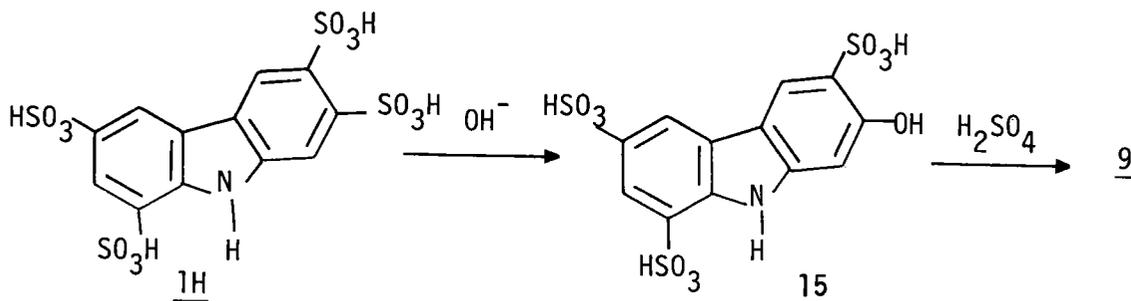
C'est également une image de la basicité respective de l'azote dans ces systèmes hétérocycliques.

b) Cas de la substitution en -2 du carbazole

L'orientation de la position de substitution du carbazole peut être changée en introduisant en premier lieu un groupe attracteur sur l'azote. Ainsi l'acétylation de l'acétyl-9 carbazole 13 permettra une substitution ultérieure en -2 (23).



Une application de ces réactions, utilisée dans notre étude, est la préparation de l'hydroxy-2 carbazole basée sur la sulfonation du carbazole (24) avec formation de l'acide carbazole tétrasulfonique 14. La fusion alcaline, suivie de l'hydrogénéolyse sulfurique de l'intermédiaire 15 conduit à l'hydroxy-2 carbazole 9.



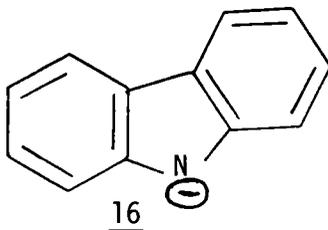
Remarque - Nous ne traiterons pas ici de la réactivité du carbazole lors des réactions de lithiation qui ont fait l'objet d'une mise au point (25) et n'entrent pas dans le cadre de notre étude.

A-III - Réactions sur l'azote

Les méthodes de substitution sur l'azote seront différentes selon la nature des substituants à introduire.

A-III-1 - Alkylation

L'introduction d'un substituant alkyle ou benzyle sur l'azote de 1 se fait dans la plupart des cas via l'anion carbazoly1-9 16, issu de la N-déprotonation à l'aide d'une base forte (KOH, NaH, tBuOK) (26) ou d'organo-magnésiens (CH₃-MgBr, C₂H₅-MgBr).

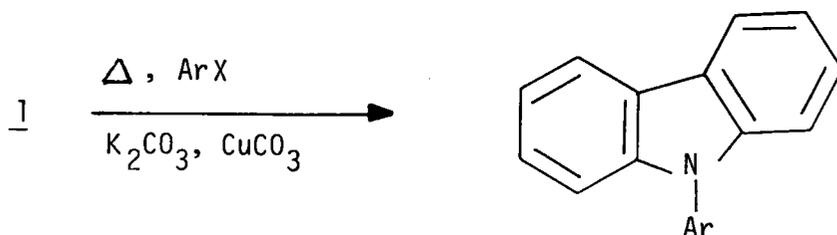


L'utilisation d'agent de transfert de phase pour l'alkylation directe a été également décrite par utilisation des éthers couronnes (18 Crown -6) (27).

A-III-2 - Arylation

Les réactions d'arylation directe de l'atome d'azote se font quant à elles par une réaction catalysée par le cuivre. Ainsi le chauffage du dérivé carbazolique avec l'halogénure d'aryle correspondant en présence de carbonate de potassium et de cuivre conduit aux N-aryl 9-carbazoles (28a,b,c).

La catalyse par le cuivre n'est pas nécessaire lorsque les halogénures utilisés sont activés tel les di et trinitro halobenzènes (29) ou le chlorure de cyanuryle (30).



A-III-3- Acylation - Alcoxy carbonylation

L'acylation directe peut-être réalisée dans les conditions de la réaction de FRIEDEL-CRAFTS (Cf § A-II). Les chlorures d'acide sont assez réactifs pour réaliser l'acylation sur l'azote du carbazole alors que les anhydrides d'acide nécessitent l'utilisation d'un catalyseur (31) (41) (BF₃, ZnCl₂, H₂SO₄, H₃PO₄, etc...).

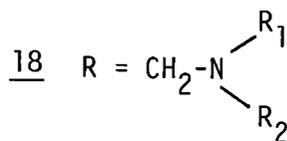
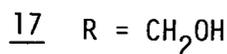
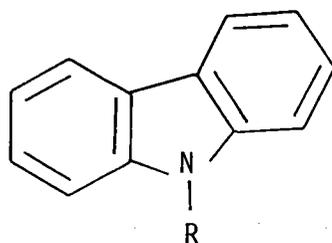
L'acylation via l'anion carbazoly1-9 16 peut également être réalisée en utilisant l'acétate d'éthyle ou d'autres esters comme réactifs.

Par contre l'éthoxy ou la méthoxycarbonylation sur l'azote se feront uniquement par l'intermédiaire de l'anion 16 et du chloroformiate correspondant.

A-III-4 - Hydroxyméthylation- Amino alkylation

L'hydroxyméthylation se fait en position -9 par action sur 1 du formol en milieu basique avec obtention du dérivé 17 (32a).

Par une réaction de Mannich, 1 réagit avec le formol et une amine secondaire pour donner le dérivé dialkyle aminé correspondant 18 (32b).



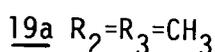
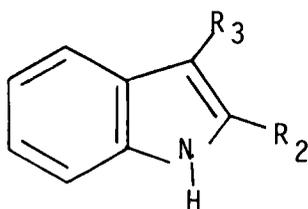
Il est à noter que la position d' aminoalkylation dépend des conditions de la réaction de Mannich

Si les conditions douces conduisent effectivement à l' aminoalkylation sur l' azote, dans les conditions normales (conditions plus acides) la réaction peut évoluer différemment.

Ainsi l' acétyl-1 carbazole sera aminoalkylé sur le groupement méthyle dans les conditions normales et sur l' azote dans les conditions douces (33).

A-IV- Réactivité des dialkyl-2,3 indoles

Une étude rapide de la réactivité des chaînes latérales en position -2 et -3 sur l' indole 19 pourra nous donner des renseignements sur le comportement possible du tétrahydrocarbazole 3, structure facilement accessible à partir du carbazole 1 (voir A-I-1) et qui a été le point de départ de la majeure partie de nos tentatives de transformation de 1 en indole.



Il y a une différence très grande de réactivité entre les groupements alkyles en -2 ou en -3 de l' indole, le groupement alkyle en position -2 étant le plus susceptible de réagir dans les réactions d' oxydation ou de substitution électrophile.

Ainsi, dans les réactions d'oxydation le groupement alkyle en-2 est le plus réactif = l'oxydation par SeO_2 notamment se fait sur cette position. Toutefois, bien que le groupement alkyle en -3 soit relativement inerte, une oxydation régiosélective en -3 a été réalisée en utilisant le DDQ dans le THF (34).

La même position -2 est également le siège des réactions de substitution électrophile

Toutefois différentes études ont montré que la substitution électrophile pouvait, dans un premier temps affecter la position-3. La réaction était suivie d'une perte d'un proton avec réarrangement en les dérivés substitués sur le groupement alkyl en -2.

Le schéma serait le suivant :

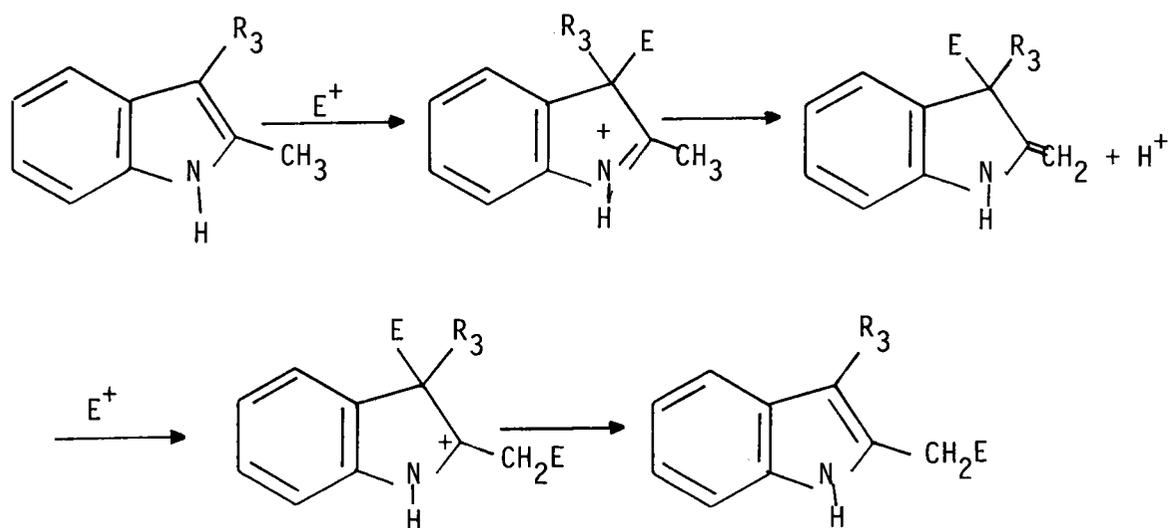
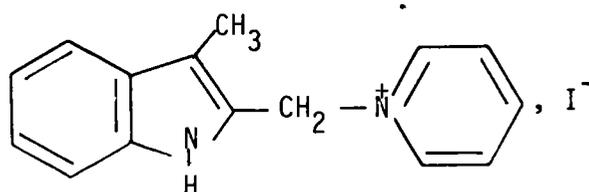


Schéma 4: Substitution électrophile des dialkyl-2,3 indoles

Ainsi l'iodation du diméthyl-2,3 indole dans la pyridine conduit au composé 20 :



La bromation et la chloration du dérivé diméthylé 19a, en milieu aqueux, conduisent aux méthyl-3 hydroxy méthyl-2 indoles.

Par méthylation on obtient le 3H triméthyl-2,3,3 indole.

Quant à l'acétylation elle peut se faire sur le groupement méthyle en -2 (surtout dans le cas de la trifluoroacétylation).

Lorsque d'autres fonctions sont présentes sur le carbone des substituants en -2 ou -3 de l'indole, leur comportement ne sont généralement pas différents de celui des autres composés hétérocycliques analogues. Ainsi les hydroxyméthyl-3 indoles sont instables, en absence de substituant sur l'azote.

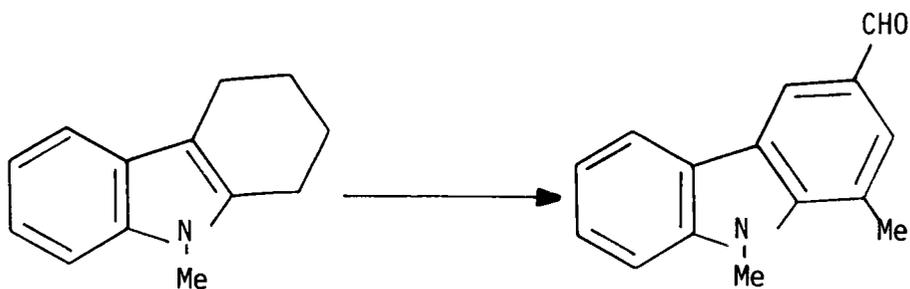
En milieu acide ou basique, ils se décomposent, donnant les bis indolyl-méthane. L'hydroxyméthyl-2 indole par contre est stable en milieu basique mais est polymérisé très rapidement en milieu acide.

Les composés carbonylés quant à eux sont plus stables. Ils donnent des réactions anormales seulement lorsque la réaction faite à leurs dépens, conduit à l'apparition du groupement hydroxyle (cas des acyl-3 indoles). Dans ces cas on rejoint les problèmes cités dans le cas de l'hydroxyméthyl-3 indole (exemple : deshydratation directe après l'action d'un magnésien, obtention de dérivé alkylé lors de la réduction par LiAlH_4 etc).

On peut s'attendre à retrouver ces propriétés dans le cas du tétrahydro-1,2,3,4 carbazole 3.

A titre d'exemple la réaction d'oxydation régiosélective précédemment citée (DDQ-THF) conduit à l'oxo-4 tétrahydro-1,2,3,4 carbazole avec 83 % de rendement (34).

Pourtant il faut citer une réaction anormale du méthyl-9 tétrahydro-1,2,3,4 carbazole, qui dans les conditions de la réaction de VILSMEIER-HAACK a conduit à un dérivé carbazolique (35).



D'autre part la fusion alcaline du tétrahydro-1,2,3,4-carbazole conduirait d'après les auteurs (36a,36b) à l'acide indole carboxylique. Nous reviendrons plus loin sur cette oxydation qui, à priori, paraît une voie très intéressante dans le cadre de notre objectif.

En conclusion - Au cours de cette mise au point, nous n'avons pas développé de manière exhaustive toutes les propriétés des systèmes carbazoliques voir indoliques.

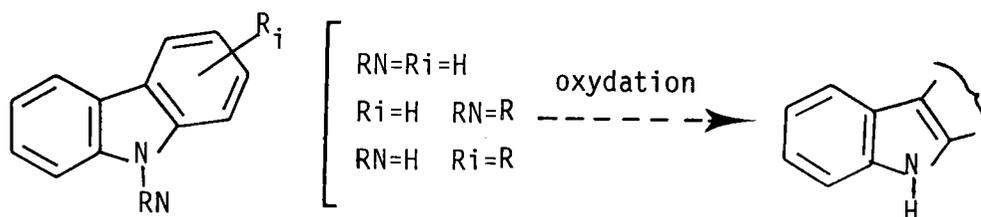
Nous avons porté notre attention essentiellement sur les réactions et les dérivés rentrant dans le cadre de notre approche de transformation du carbazole en noyau indolique.

Pour tous les développements concernant, dans un cadre plus général, la structure, la réactivité et les préparations de ces systèmes hétérocycliques azotés, nous renvoyons le lecteur à différents autres ouvrages (37-42) et notamment à la référence (41).

B - Stratégies envisagées pour la transformation
carbazole \longrightarrow indole

Nous présentons ici les diverses voies envisagées pour essayer de transformer le carbazole en indole. Nous classons les stratégies en fonction des composés de départ.

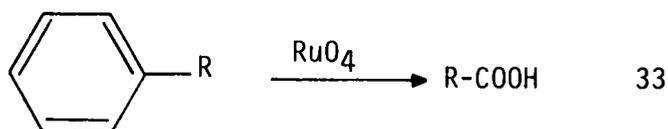
I - A partir du carbazole, du carbazole N-alkylé ou C-alkylé
(Planche 1)



Nous avons mentionné la stabilité du carbazole vis-à-vis des oxydants classiques et les réactions d'oligomérisation généralement obtenues (p. 15). L'oxydation directe du carbazole ou de son dérivé N-méthylé était donc l'idée la plus simple mais certainement la moins susceptible de réussir. Tous nos essais en ce sens (bichromate, permanganate de potassium, avec ou sans transfert de phase) confirment ce fait = ils ont conduit à des goudrons non identifiables.

Néanmoins la parution d'un certain nombre de travaux relatifs aux propriétés du tétraoxyde de ruthénium RuO₄ nous a incité à tenter l'oxydation du carbazole alkylé au moyen de ce réactif.

D'une façon générale cet oxydant permet de réaliser l'oxydation d'alkyle benzènes selon la réaction ci-après (43).



Quelques exemples sont cités dans le cadre de l'oxydation en composés hydroxylés :

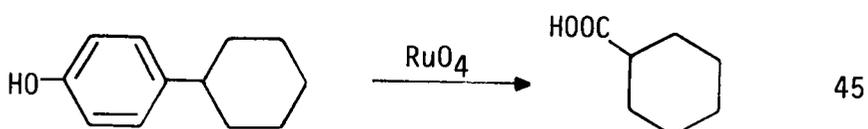
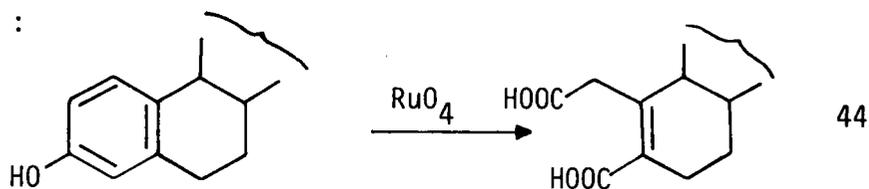
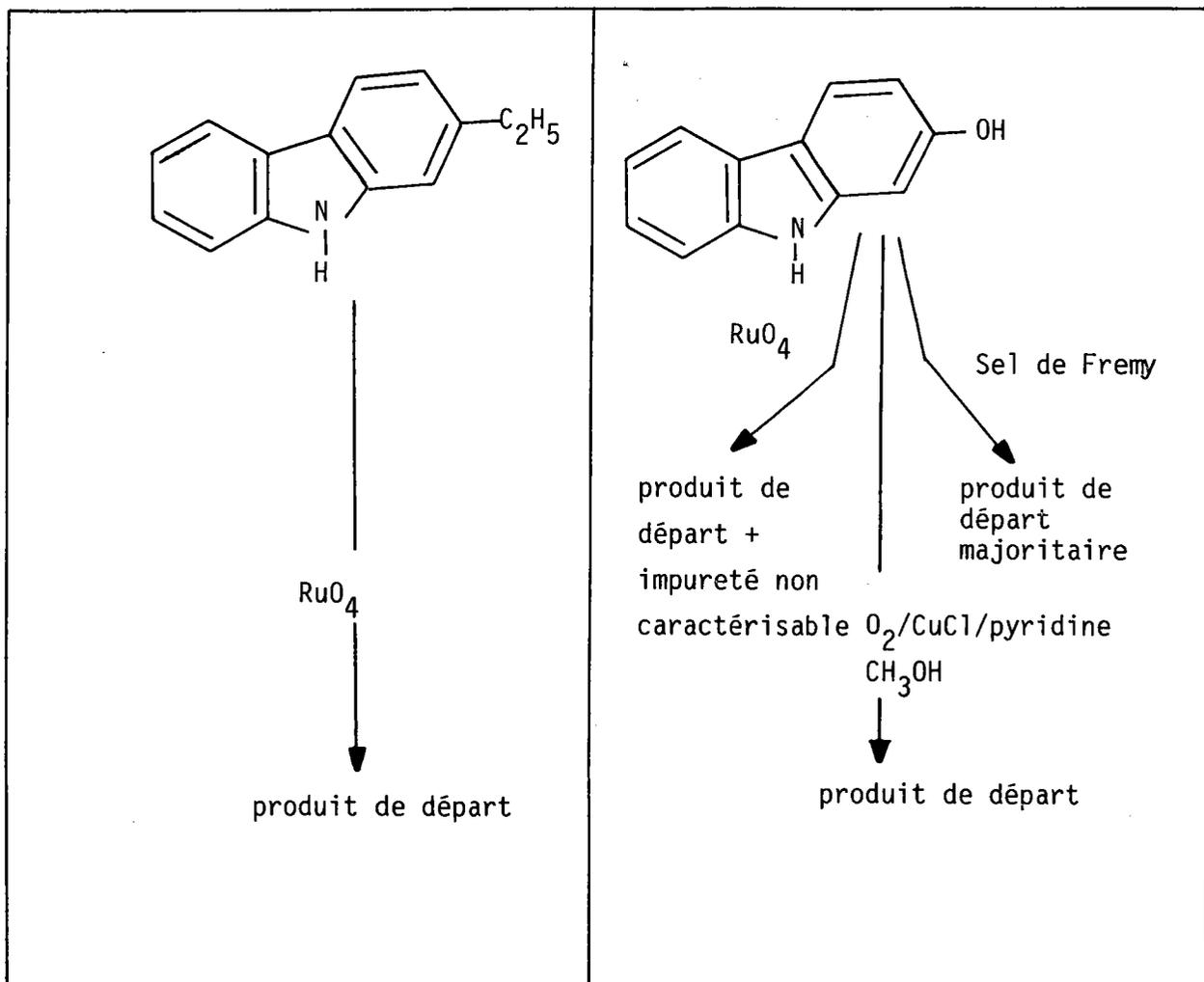
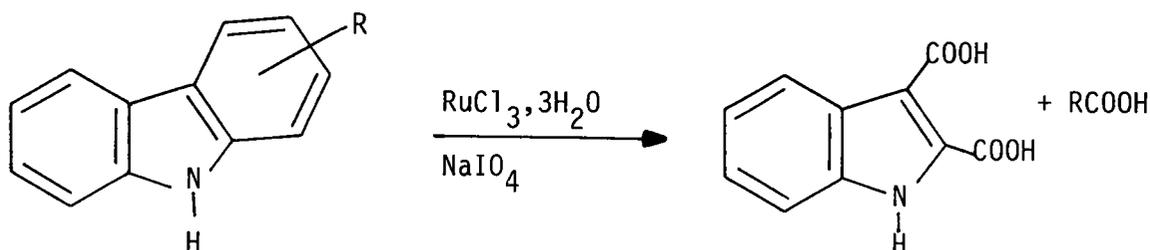


PLANCHE 1



ESSAI D'OXYDATION A PARTIR DE L'ETHYL-2 ET DE L'HYDROXY-2
CARBAZOLE

Appliquée à un alkyle carbazole, cette réaction était espérée conduire au système indolique de la façon suivante :



Nous avons tenté cette réaction aux dépens de l'éthyl-2 carbazole à l'aide de RuO₄ préparé in situ par action de NaClO ou NaIO₄ sur RuCl₃, 3H₂O (ce procédé est nettement moins onéreux que l'utilisation directe de l'oxyde RuO₄). Nous avons récupéré uniquement le produit de départ, ce qui prouve une fois de plus la grande stabilité du système carbazolique.

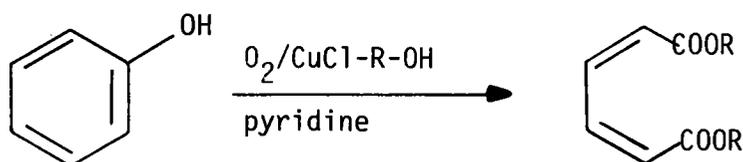
II - A partir de carbazoles fonctionnalisés sur le noyau = hydroxy-2 carbazole (Planche 1).

Parmi les dérivés fonctionnalisés du carbazole, les dérivés hydroxylés et notamment l'hydroxy-2 carbazole 9, sont aisément accessibles (Voir I).

Plusieurs essais d'oxydation de l'hydroxy-2 carbazole ont été tentés.

a) oxydation par RuO₄ dans les conditions citées ci-dessus pour l'oxydation de l'éthyl-2 carbazole. Dans ce cas on obtient un produit infusible non caractérisable.

b) oxydation par les complexes de cuivre (46, 47) d'après la réaction générale :



Un essai réalisé dans cette voie n'a pas affecté le système aromatique de l'hydroxy-2 carbazole.

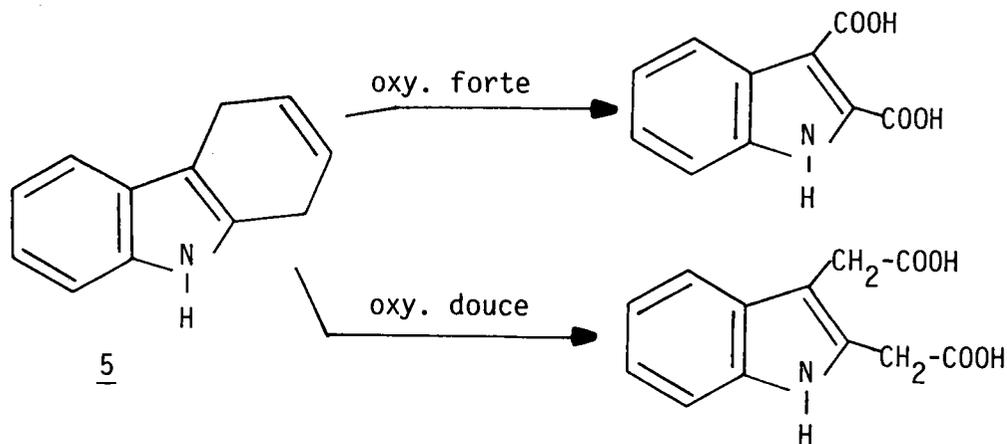
Il semble donc que les voies envisagées à partir du noyau carbazolique (résumées planche 1) soient vouées à l'échec. Les synthèses décrites ci-après partent toutes de dérivés semihydrogénés du carbazole.

III - A partir du dihydro-1,4 carbazole 5 (Planche 2)

La préparation du dihydro-1,4 carbazole 5 est décrite dans la littérature par réduction de BIRCH du carbazole (cf p. 14).

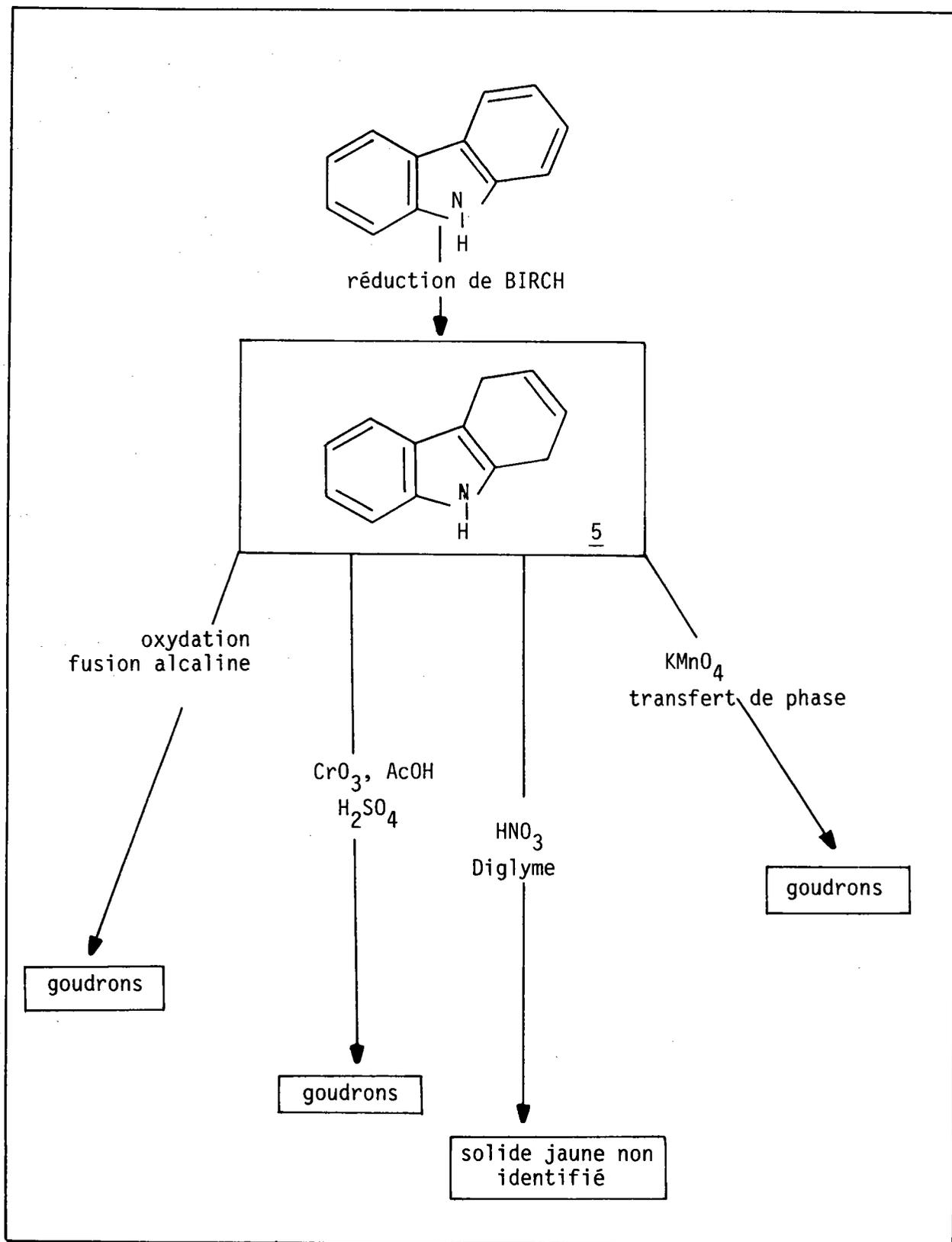
Pour notre part nous avons obtenu ce dérivé avec un excellent rendement (94%) dans les conditions décrites dans la partie III relative à l'alkylation réductrice, à partir d'une réaction de BIRCH modifiée (cf. p.14).

L'ouverture du cycle semi-hydrogéné peut aisément (à priori) s'envisager par utilisation d'oxydants forts avec accès au dicarboxy-2,3 indole :



De même, dans des conditions plus douces, l'accès à l'acide (indole-2,3 diacétique) peut être envisagé. Quelle que soit la méthode utilisée : oxydation forte (fusion alcaline) ou oxydation douce (KMnO₄ par transfert de phase-adogen 464 dans le dichlorométhane à reflux), nous avons récupéré uniquement des gomme non identifiées mais insolubles en milieu alcalin, même à chaud, ce qui exclut la présence de groupements carboxyliques.

Il en est de même pour les autres essais d'oxydation reportés planche 2 (CrO₃-AcOH), HNO₃ (diglyme).



ESSAIS D'OXYDATION A PARTIR DU DIHYDRO-1,4 CARBAZOLE

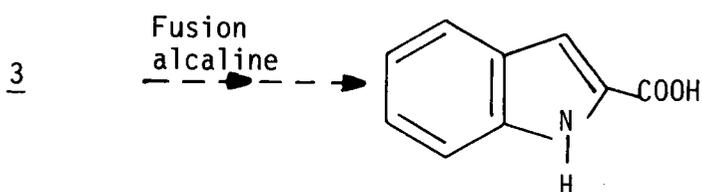
IV - A partir du tétrahydro-1,2,3,4 carbazole lui-même et de ses dérivés fonctionnalisés sur le cycle semi-hydrogéné (cycle A)

A partir du tétrahydro-1,2,3,4 carbazole 3 (désigné par la suite par THC) et de ses dérivés plusieurs possibilités nous sont offertes suivant le type de fonctions présentes. Les plus faciles à introduire sur le cycle semi-hydrogéné sont les fonctions oxygénées : cétones ou alcools. On peut ainsi diviser en deux groupes les réactions d'ouverture projetées.

IVa- A partir du tétrahydro-1,2,3,4 carbazole 3 (Planche 3)

Plusieurs procédés d'ouverture du cycle A par oxydation ont été essayés.

L'ouverture du cycle A du THC au moyen de la fusion alcaline dans les conditions décrites dès 1885 par CIAMICIAN (36a) et reprise en 1893 par C.V. ZANETTI (36b) semblait particulièrement attrayante.



En effet le composé 3 est aisément accessible à partir du carbazole dans des conditions transposables a priori au stade industriel et l'obtention de l'indole par simple chauffage du sel de calcium de l'acide indole-2 carboxylique n'aurait comporté qu'un petit nombre d'étapes.

Malencontreusement, malgré toutes nos tentatives rassemblées tableau 5 et les précautions prises pour éviter des pertes par sublimation du THC (système fermé - Bombe de Parr) se sont soldés par des échecs et, généralement, la récupération du THC de départ.

L'hypothèse que nous pouvons avancer serait la suivante : les auteurs italiens ont préparé le THC par réduction de 1 selon BIRCH (Na-alcool isoamylique). La possibilité d'obtention du dihydro-1,4 carbazole 5 (cf p.14) n'est pas à exclure et la fusion alcaline aurait pu être faite aux dépens, non du THC 3, mais du dérivé 5 ou tout au moins d'un mélange des composés 3 et 5.

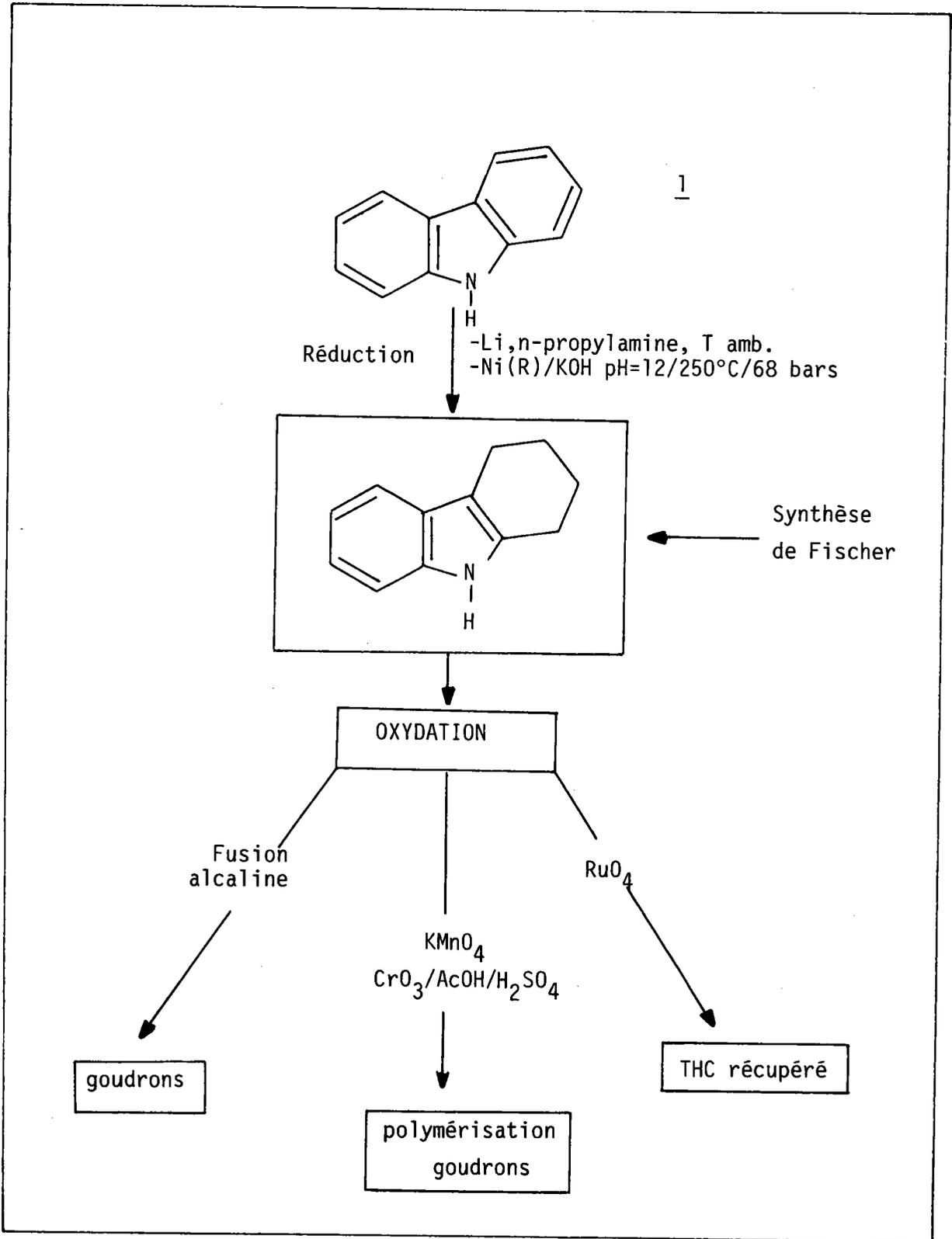
Système ouvert

Quantité de THC	Conditions Opératoires	Résultats
4g	- 20g KOH - 360°C t = 30 mn	Sublimation du THC + 0,1g résidu précipité par HCl
4g	- 20g KOH + 10ml H ₂ O - 360°C t = 30 mn	Sublimation du THC + Résidu en quantité faible
8g	- 40g NaOH - 360°C t = 30 mn	"
8g	- 40g NaOH + 20ml H ₂ O - 360°C max t = 30mn	"
8g	- 40g NaOH / KOH - 360°C max t = 30 mn	Sublimation : THC + Résidu important
8g	- 40g KOH - T 360°C t = 15 mn	Récupération du THC majoritaire

Système fermé

Quantité de THC	Conditions opératoires	Résultats
8g	-40g KOH -300°C t = 30 mn	THC récupéré en grande partie
8g	- 40g KOH -0=25 360°C t =3 heures	THC récupéré en totalité
8g (réaction au bain de sable fluidisé)	- 40g KOH - 450°C t = 30mn	NH ₃ gaz + THC en traces + carbazole

Tableau 6b : Essais d'oxydation du THC par fusion alcaline



Essais d'oxydation à partir du tétrahydro-1,2,3,4 carbazole

Néanmoins, compte tenu des échecs précédemment cités rencontrés au cours de la fusion alcaline du dérivé 5 cette hypothèse ne paraît pas confirmée.

Devant ces échecs, d'autres voies d'ouverture du cycle A ont été tentées :

- a) par KMnO_4 (en milieu eau-pyridine)
- b) par CrO_3 (en milieu AcOH , H_2SO_4)

Dans les deux cas nous avons obtenu une réaction de polymérisation. Le comportement du THC est donc semblable à celui décrit pour le carbazole (11, 12). Ces échecs pouvant être attribués à la position -9 libre, un essai d'oxydation par KMnO_4 du méthyl-9 THC nous a donné en très faible quantité un produit solide dont l'analyse centésimale pourrait être compatible avec le dicarboxy-2,3 indole.

Enfin l'oxydation par $\text{RuO}_4\text{-NaClO}$ n'a conduit qu'à la récupération du carbazole lui-même, de manière quantitative. L'oxydation dans ce cas a été une deshydrogénation du cycle naphténique. Une même observation a été décrite à propos de l'action de RuO_4 sur la tétraline.

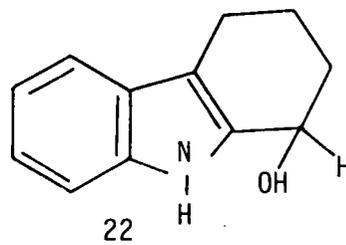
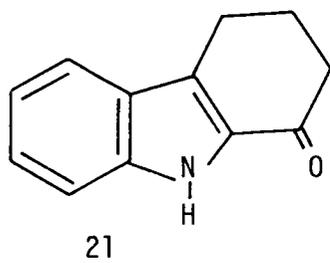
IVb - A partir du tétrahydro-1,2,3,4 carbazole fonctionnalisé sur le cycle A

Nous avons envisagé l'ouverture du cycle A à partir des dérivés cétoniques ou hydroxylés du THC :

- oxo-1 et oxo-4 THC
- hydroxy-1 et hydroxy-2 THC

La synthèse de ces dérivés, non commerciaux, a donc été réalisée.

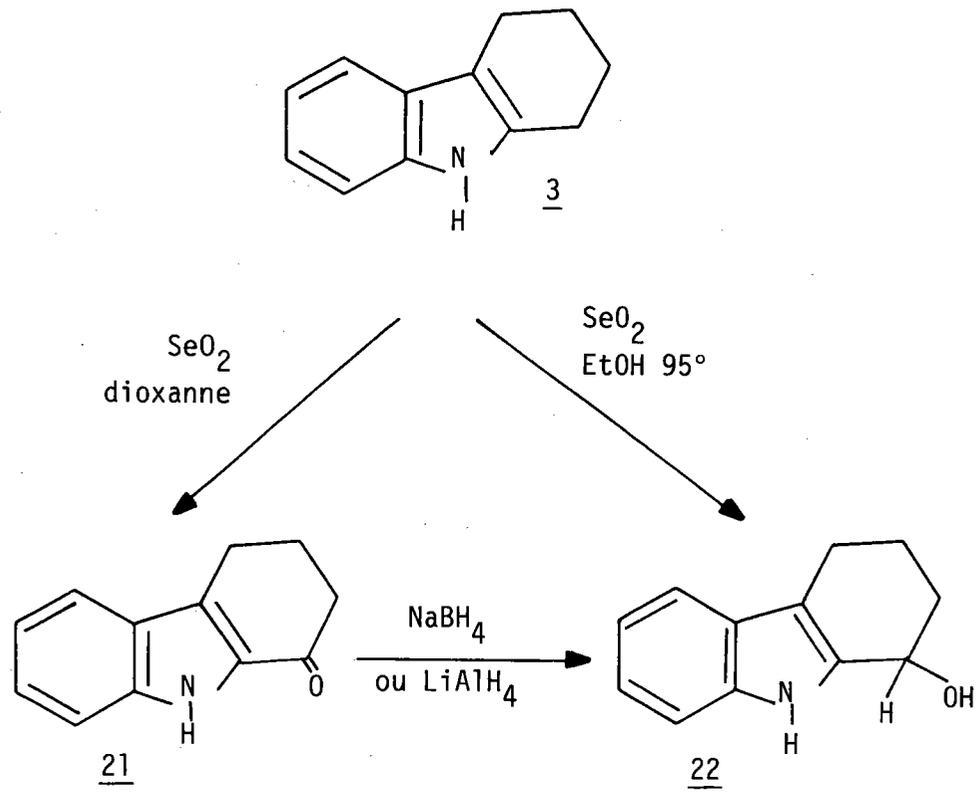
V-b-1 - Essais à partir de l'oxo-1 et de l'hydroxy-1 THC



Selon les conditions expérimentales, l'oxydation du THC par l'anhydride sélénieux SeO_2 peut conduire à la cétone 21 (solvant:dioxane) où à l'alcool 22 (solvant : éthanol à 95°).

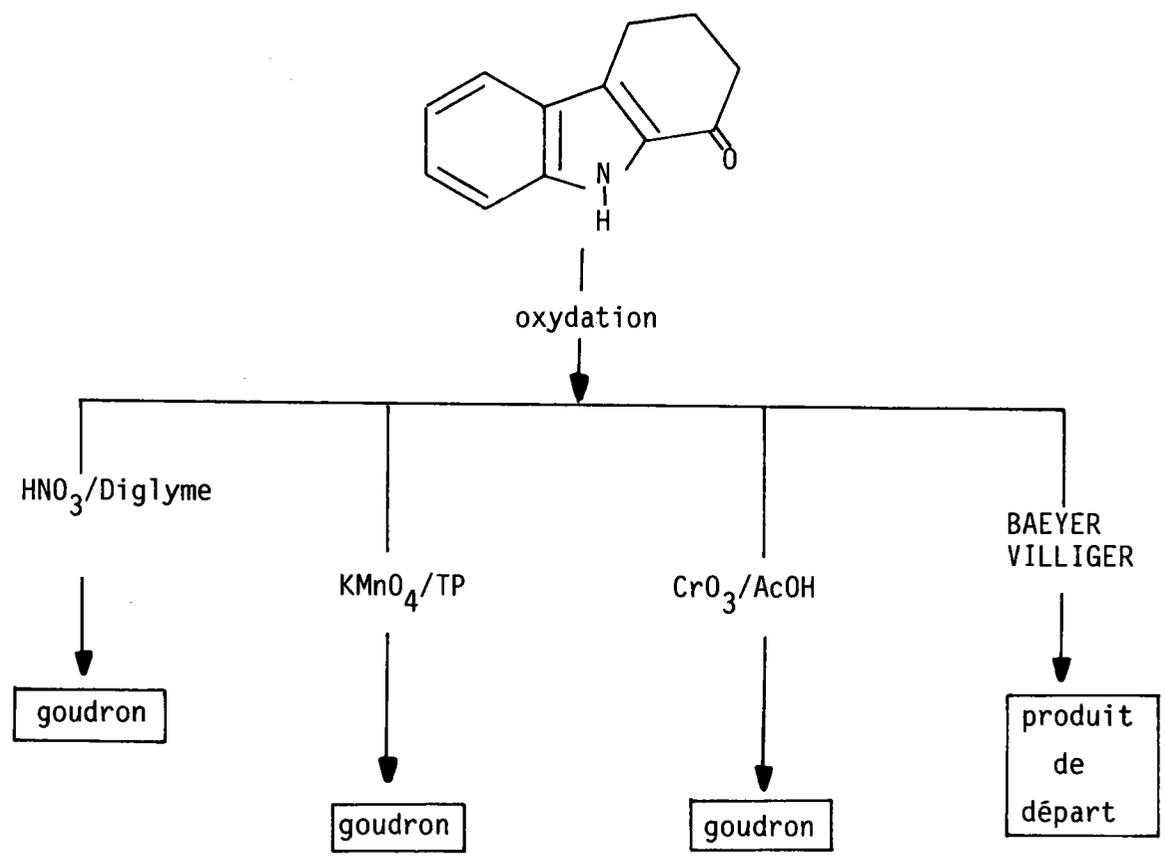
A partir de la cétone 21 plusieurs voies d'ouverture du cycle A ont été tentées (cf Planche 4).

PLANCHE 4



ESSAIS DE FONCTIONNALISATION DU THC

PLANCHE 5



ESSAIS D'OXYDATION DE L'OXO-1 THC

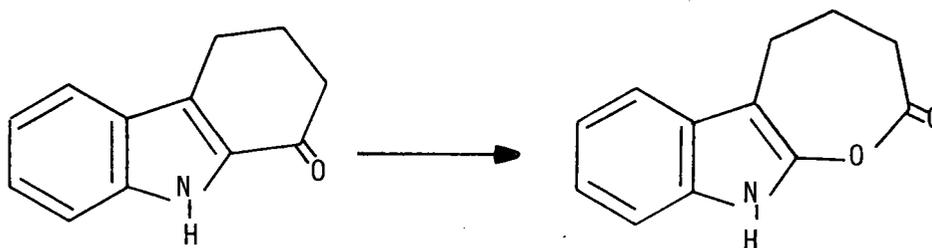
a) Voies oxydatives

De même que dans le cas du THC 3 ou du dérivé dihydrogéné-1,4 5 nous espérons aboutir ainsi à l'acide indole-2,3 dicarboxylique.

Plusieurs oxydants ont été utilisés (KMnO₄ en transfert de phase, CrO₃-AcOH, HNO₃-diglyme). Les mêmes échecs ont été constatés.

b) Voies permettant une ouverture de cycle A de façon plus ménagée

Nous avons essayé la transposition de BAEYER-VILLIGER l'hydrolyse de la lactone espérée pouvant continuer à un indole-2,3 disubstitué.

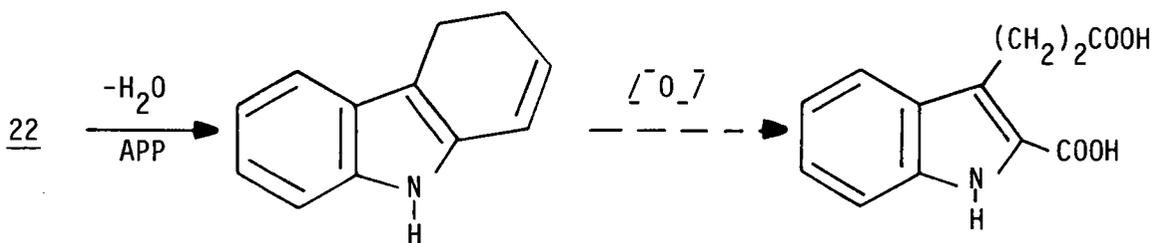


L'échec de cette réaction ne nous a pas incité à poursuivre dans cette voie.

IV-b-2 - A partir de l'hydroxy-1 THC 22

Signalons que cet alcool peut être également obtenu par réduction (LiAlH₄ ou NaBH₄) de la cétone précédente 21.

Tout essai de déshydratation (APP) de l'alcool 22 s'est traduit par une résinification que nous attribuons à la facile polymérisation des vinyl-2 indoles dont le dihydro-1,2 carbazole est un représentant.



Essais à partir de l'oxo-4 THC 23 (Planche 5)

Cette cétone est aisément obtenue par synthèse indolique de FISCHER à partir de la cyclohexane dione-1,3 et de la phénylhydrazine.

Malencontreusement sa réactivité vis-à-vis des oxydants cités à propos de la cétone 21 est quasi similaire. On peut admettre l'hypothèse que ces cétones aromatiques conjuguées sont peu énolisables ce qui ne favorise pas l'ouverture du cycle A par clivage de la double liaison énolique potentielle.

IV-b-3 - A partir de l'hydroxy-2 THC 24

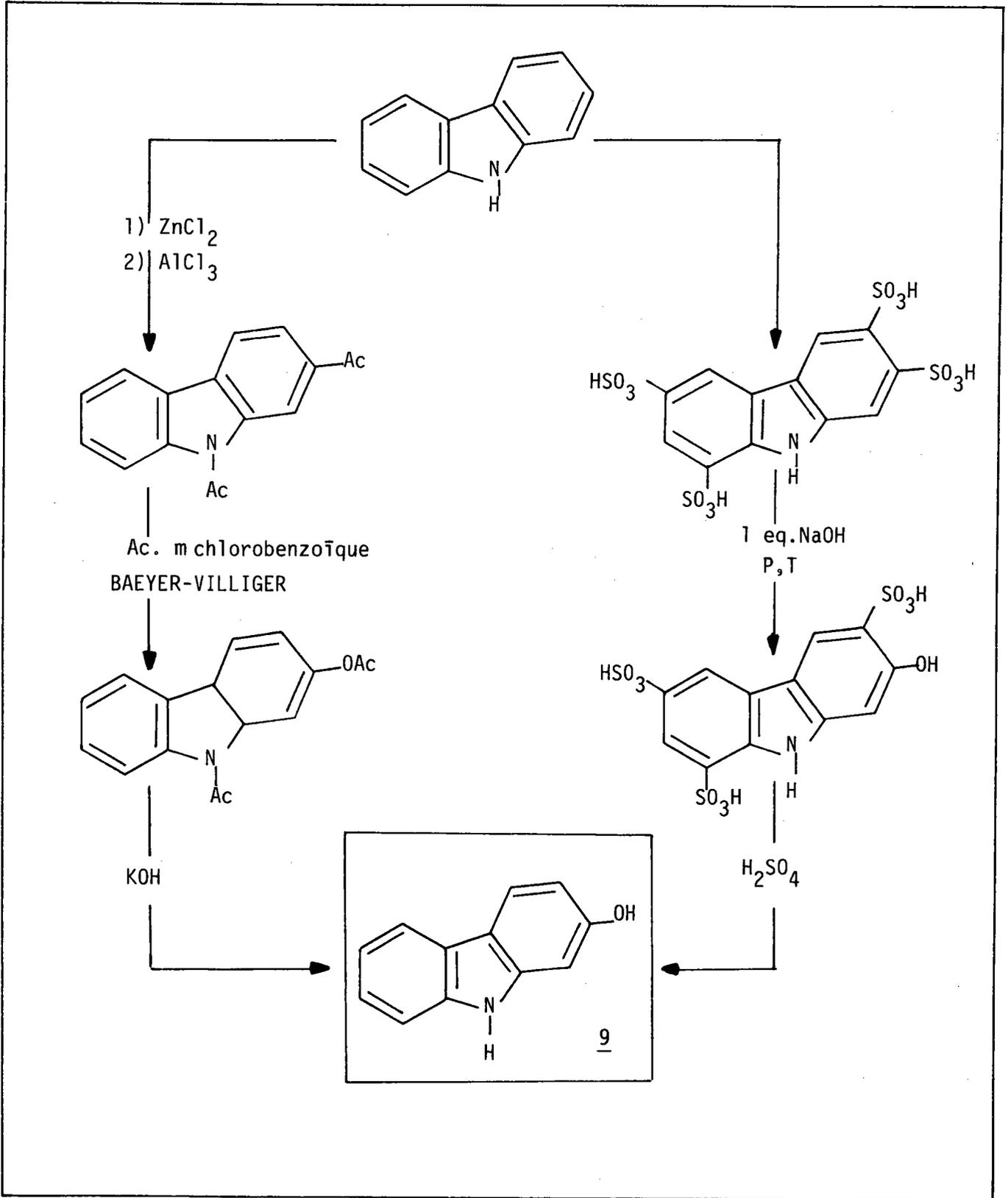
L'hydroxy-2 THC 24 pouvait à priori être obtenu par réduction de l'hydroxy-2 carbazole 9, ce dernier étant aisément accessible par sulfonation de 1 (cf p. 17) ou par transposition de BAEYER-VILLIGER à partir du dérivé acylé (cf Planche 6).

Tous nos essais de transformation du composé hydroxylé-9 en dérivé 24 se sont soldés par des échecs: soit le produit de départ 9 a été récupéré, soit il a été transformé en carbazole 1 (cf Tableau 6). Il en est de même si on part du dérivé méthoxylé correspondant 6 (cf Tableau 7).

Composé	Conditions opératoires	Résultats
Hydroxy-2 carbazole (0,2 mole)	- 80 - 100°C - 27bars H ₂ /Ni(R) - t. = 2 heures	Carbazole maj. + produit de départ
Hydroxy-2 carbazole (0,2 mole)	- 100°C - 27 bars H ₂ /Ni(R) - t. = 1 heure	" (hydrogénolyse)

Tableau 7 : Hydrogénation catalytique de l'hydroxy-2 carbazole.

PLANCHE 6



Voies de synthèse de l'hydroxy-2 carbazole

Composé	Conditions opératoires	Résultats
Méthoxy-2 CBZ	- 90°C - 27 bars H ₂ /Ni(R) - t. = 30 mn	Produit de départ
Méthoxy-2 CBZ	- 90° - 100°C - 97 bars de H ₂ - t. = 1 heure	carbazole

Tableau 8 : Hydrogénation catalytique du méthoxy-2 carbazole 6

Nous n'avons donc pu effectuer aucun essai d'ouverture du cycle A à partir de l'hydroxy-2 THC.

V - Essais à partir de dérivés N-substitués du THC

On pouvait admettre que les échecs répétés énumérés précédemment pouvaient être dus au non blocage de la position 9 du THC.

L'oxydation (KMnO₄ par catalyse de transfert de phase) du N-méthyl THC préparé par alkylation du THC au moyen de l'iodure de méthyle a conduit à un produit solide dont la microanalyse pouvait correspondre au N-méthyl dicarboxy-2,3 indole.

Les rendements médiocres obtenus ne nous ont pas incité à poursuivre dans cette voie.

PARTIE EXPERIMENTALE

Nous présentons la partie expérimentale en deux chapitres.

A - Synthèse des matières premières

B - Protocoles opératoires des diverses réactions envisagées.

A - Synthèses des matières premières

Nous suivrons pour la présentation de ces synthèses l'ordre des planches précédentes.

Planche 1

- Carbazole 1, produit commercial à 98% comportant essentiellement du N-méthylcarbazole comme impureté.

- N-méthylcarbazole

Nous l'avons préparé par alkylation du carbazole 1 avec l'iodure de méthyle par catalyse de transfert de phase.

Dans un ballon de 250 ml, on met 5g (30.10⁻³ M) de carbazole, 500 ml de toluène, 1g d'agent de transfert de phase (Aliquat 336) et 20 ml d'une solution de potasse 3,5 N. On chauffe le mélange à reflux, puis l'iodure de méthyle est ajouté goutte à goutte. On maintient à reflux sous agitation pendant 12 heures.

On fait une extraction au toluène. Les phases organiques sont lavées à l'eau (5 fois), puis séchées sur sulfate de sodium anhydre.

Le solvant est évaporé.

Rdt = 96 % en brut.

Le produit est purifié par chromatographie sur colonne de silice à raison de 20g/1g de produit, éluant dichlorométhane-n-pentane 3 : 7.

Rdt en N-CH₃ carbazole = 80 %.

C₁₃H₁₁N

PM = 181,24

PF = 90°C (éther de pétrole)

Analyse élémentaire		RMN 1H (CDC13) ppm
%th	%obs	8-7,8 m (2H)
C : 80,07	80,31	7,3-7,0 m (6H)
H : 6,07	6,12	3,6 s (3H)
N : 7,72	7,69	

Hydroxy-2 carbazole 9

Bien qu'ayant réalisé la sulfonation du carbazole dans les conditions de la littérature (24) au moyen de l'acide chlorosulfonique nous n'avons pas utilisé cette voie, pour des raisons de facilités expérimentales, pour préparer notre échantillon d'hydroxy-2 carbazole. Nous décrivons ci-après la synthèse originale que nous avons mise au point via la transposition de BAEYER-VILLIGER appliquée au diacétyl-2,9 carbazole.

Le schéma général est donné dans la planche 6.

Synthèse du N-acétyl carbazole

Un mélange d'anhydride acétique 3x102g (3M) et de carbazole 167,2 (1M) est chauffé à 80°C en présence d'une mole de chlorure de zinc anhydre pendant 10 minutes. Après refroidissement on verse dans l'eau. Il se forme un solide qu'on lave à l'eau (5 fois), puis sèche à l'étuve sous vide à 60°C.

Rdt = 97 %.

C₁₄H₁₁N₀ PM = 209,24 PF = 73-74,5°C (lit. 72-4°(23))
(n.heptane)

Analyse élémentaire		RMN 1H (CDC13+DMSO) ppm	IR (KBr)
%th	%obs	7,70 doublet (2H)	
C : 80,36	80,21	7,50 doublet (2H)	
H : 5,30	5,21	7,23-6,88 m (4H)	
N : 6,69	6,60	2,49 s (3H-acétyle)	1680 (CO amide)

Synthèse du diacétyl-2,9 carbazole (Planche 6)

- Le N-acétyl-9 carbazole (10,5g- 0,05 M) et le chlorure d'aluminium sont mis en suspension dans le sulfure de carbone (150 ml). Le chlorure d'acétyle (7,85g - 0,1M) est ajouté par petites quantités sous agitation. On chauffe à reflux pendant 2 heures. On décompose dans un mélange eau-glace et on ajoute 100 ml d'acide chlorhydrique 6N. On extrait au chlorure de méthylène.

Le solide obtenu après évaporation est recristallisé dans le mélange benzène-heptane (1/1).

Rdt : 80%

C₁₆H₁₃N₀₂ PM = 251,24 PF = 107-109°C (lit. 107-109(23))
(benzène/heptane 1/1)

Analyse élémentaire		RMN 1H (CDCl3) ppm	IR(KBr) cm-1
%th	%obs		
C : 76,46	76,71		
H : 5,21	5,11	cf (23)	1690 (CO amide)
N : 5,57	5,48		

Synthèse de l'Acétyl-9 acétoxy-2 carbazole - Transposition de BAEYER-VILLIGER

On dissout le diacétyl-2,9 carbazole (10g - 0,04M) dans le chlorure de méthylène, on ajoute 4g de bicarbonate de potassium.

L'acide métachloroperbenzoïque (13,8g - 0,08 M) est ajouté par petites quantités en 10 minutes et on porte à reflux pendant 24 heures.

Après extraction et évaporation on obtient un solide qu'on recristallise dans un mélange éthanol-eau.

Rdt = 70 %

C16H13O3 PM = 267,27 PF = 116°C (EtOH/eau)

Analyse élémentaire		RMN 1H (CCl4) ppm	IR (CCl4) CO cm-1
% th	% obs	7-7,80 m (7H Ar)	
C : 71,89	68,07	2,25 s (3H amide)	1680
H : 4,9	4,45	2,65 s (3 acétoxy)	1750
N : 5,24	5,45		

Hydroxy-2 carbazole

On dissout à chaud l'acétyl-9 acétoxy-2 carbazole (5,81g-0,002 M) dans du méthanol (100ml), on ajoute la potasse (1,60g-0,05 M) dissoute dans le minimum d'eau. On chauffe à reflux pendant 10 minutes. On évapore le méthanol, puis l'excès de potasse est neutralisé par HCl 6N. Le précipité obtenu est séparé, séché et recristallisé dans l'éthanol absolu.

Rdt : 80 %

C12H9NO

PM = 192,27

PF = 273-275°C (EtOH)

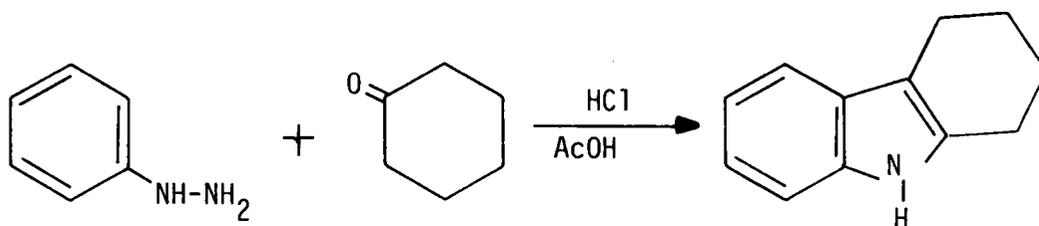
Analyse élémentaire		RMN 1H (CDC13) ppm	IR(KBr) cm-1
% th	% obs	6,5-7 m (4H)	(OH) et (N-H)m
C : 74,95	75,32	7,6-7,8 m (2H)	
H : 4,7	4,78	8 s (1H)	
N : 7,28	7,20	8,8 s (1H=NH)	bande large
		9,8 s (1H=OH)	3400

Planche 2 - Synthèse du dihydro-1,4 carbazole 5

Le composé 5 est le produit principal (94%) obtenu par réduction de BIRCH du carbazole 1, dans les conditions générales indiquées en Partie III (cf. p. 14). Les réactions effectuées à partir de 5 ont porté sur ce mélange brut F = 208-210°C (180-210°(14)).

Planche 3 Synthèse du tétrahydro-1,2,3,4 carbazole (THC) 3

Le tétrahydrocarbazole a été préparé par hydrogénation directe du carbazole. La synthèse indole de FISCHER permet également l'accès au composé 3 en une étape à partir de la phénylhydrazine (48). La préparation par cette voie univoque, permet d'avoir ainsi la substance de référence.



Le mode opératoire dans ce cas est le suivant :

Dans un ballon de 2l, on met 108g (1 mole) de phénylhydrazine, et ajoute 920 ml d'alcool puis 160 ml d'acide chlorhydrique. On chauffe à reflux et ajoute en 1 heure 98g (1M) de cyclohexanone. On maintient le le reflux pendant 2 heures.

Après refroidissement à t < 5°C, on filtre. Le solide obtenu est lavé, puis séché sous vide à 50°C.

Rdt : 95 %

Résultats analytiques

C₁₂H₁₃N PM = 171,24 PF = 118 - 120°C (CH₃OH)

Analyse élémentaire		RMN 1H (CDCl ₃) ppm	IR (CS ₂) (cm ⁻¹)
%th	% obs	1,80 m (4H)	
C : 84,11	84,09	2,60 m (4H)	3080 (N-H)
H : 7,59	7,67	7 m (4H:5,6,7,8)	
N : 8,18	7,91	7,45 m (1H-NH)	

Planche 4 - Oxydation du THC 9 par SeO₂

Oxo-1 tétrahydro-1,2,3,4 carbazole 21

Dans un ballon de 250 ml on dissout 2,5g (14,6.10⁻³ M) de THC 3 dans le dioxanne (150ml), puis on chauffe à reflux sous agitation pendant 24 heures.

On filtre et extrait au dichlorométhane, sèche sur sulfate de sodium anhydre, puis évapore. Le solide obtenu est analysé.

Rdt=74%

C₁₂H₁₁N₀ PM = 185,2 PF = 150-154°C (CH₃CN)

		IR(CS ₂) cm ⁻¹	RMN 1H (CCl ₄) ppm
% th	% obs	3225 (N-H)	2-3,2 m (6H)
C : 77,75	77,81	1650 (C=O)	7-7,6 m (5H)
H : 5,94	6,01		
N : 7,56	7,48		

Hydroxy-1 THC 22

Dans un ballon de 250 ml, on met 5g (29,20.10⁻³M) de THC, ajoute 150 ml d'alcool à 95°C. Le mélange est agité à reflux pendant 24 heures. On évapore l'alcool, puis reprend au dichlorométhane. Le mélange est filtré, puis lavé à l'eau (3 fois). La phase organique est séchée sur sulfate de sodium, puis évaporée. Le solide brun obtenu est récupéré.

Planche 5 - Préparation de l'oxo-4 THC 23

La synthèse a été faite selon les données de la littérature (49) par application de la méthode de FISCHER.

(50g : 0,44 M) de cyclohexane dione-1,3 sont introduits dans un mélange d'eau (750 ml) et d'éthanol (250 ml). Ajouter 65g (0,45M) de chlorhydrate de phénylhydrazine puis 36g (0,37M) d'acétate de sodium par petites quantités durant 1 heure, sous agitation énergique. Laisser reposer à température ambiante. Le précipité formé de cyclohexane dione-1,3 monophénylhydrazone est séparé sur filtre, lavé à l'eau, puis à l'éthanol absolu et enfin, séché sous vide pendant 4 heures.

Tdt = 90%. PF = 180-184°C (éthanol).

La cyclohexane dione-1,3 monophénylhydrazone est chauffée à reflux pendant 6 heures dans l'acide trifluoroacétique. Le mélange refroidi est décomposé dans de l'eau glacée. Le précipité obtenu est lavé à l'eau puis repris au dichlorométhane (500 ml). L'insoluble est récupéré. Le filtrat (CH₂Cl₂) est séché sur sulfate de sodium anhydre, puis concentré à 50 ml par évaporation. Les cristaux formés sont séparés et réunis avec le solide obtenu précédemment. Le solide recristallisé dans l'acétonitrile est séché sous vide à 80°C Rdt : 60 %

C₁₂H₁₁N₀ PM = 185,21 PF=230-232°C (CH₃CN)

Analyse élémentaire		RMN 1H (CDCl ₃) ppm	IR (CS ₂) cm ⁻¹
% th	% obs	1,80-2,85 m (6H)	3480 (N-H)
C : 77,81	77,63	6,8-7,0 m (4Ar)	1680 (C=O)
H : 5,98	6,16	10,5 s (1H)(NH)	
N : 7,56	7,66		

Synthèse du méthoxy-2 carbazole

La synthèse de ce dernier avait été envisagée dans l'espoir d'obtenir par hydrogénation les dérivés THC correspondants (cf. p.37 tableau 8).

Nous l'avons préparé par méthylation de l'hydroxy-2 carbazole.

Dans un ballon de 250 ml, on introduit l'hydroxy-2 carbazole (5,5g - 0,03M), dissous dans 60 ml de solution de soude 2,5 N. On chauffe sous agitation jusqu'à reflux, puis on ajoute goutte à goutte le diméthyl sulfate (9,45g-0,075 M). On continue l'agitation pendant 1 heure. On filtre

et lave à grande eau. Le précipité obtenu est séché à l'étuve.

Rdt = 100 %

C₁₃H₁₁NO PM = 197,23 PF = 236°C ((C₂H₅)₂O)

Analyse élémentaire		RMN 1H (DMSO) ppm
% th	% obs	3,7 s (3H)
C : 79,16	79,45	6,8-7,8 m (7H-Ar)
H : 5,62	5,69	8,1 s (1H-NH)
N : 7,10	7,09	

Signalons que le méthoxy-2 carbazole a été également préparé selon McKILLOP et coll. (50) par catalyse de transfert de phase à partir de l'hydroxy-2 carbazole.

B - Protocole opératoire des diverses réactions envisagées pour l'ouverture du cycle A du carbazole

B-1 - Réactions d'oxydation

1) Fusion alcaline

La fusion alcaline classique consiste à faire fondre la potasse (20g pour 1g de produit à oxyder) dans un creuset en nickel. La température est contrôlée à l'aide d'un thermomètre placé dans une gaine cuivre remplie de sable. Entre 340 et 360°C, la potasse devient limpide.

Cette température est maintenue 20 minutes durant lesquelles le THC est ajouté en petites quantités, la solution étant agitée à l'aide d'une spatule. On couvre ensuite le creuset et maintient le chauffage durant 10 mn.

Le fondant est coulé sur papier d'aluminium. Après solidification le gâteau est décomposé directement dans l'eau glacée. On acidifie à l'acide sulfurique à 50% tout en refroidissant.

Nous avons observé uniquement la formation d'un très léger précipité non identifiable contrairement aux résultats par ZANETTI (cf.p. 30).

Quelles que soient les conditions opératoires (cf tableau 6a), nous n'avons pu obtenir par cette voie l'acide indole dicarboxylique-2,3.

2) Oxydation par KMnO₄

2a) avec catalyse de transfert de phase (protocole décrit pour le THC 3)

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant on introduit 50 ml de CH₂Cl₂, 3 ml d'acide acétique, 3 ml d'acide sulfurique conc., 40 ml d'eau, 2g (11,7 10⁻³M), 0,5g d'Adogen 464. La solution est agitée magnétiquement et chauffée à reflux. On ajoute par petites quantités 3,70g-(0,025 M) de KMnO₄ solide, laisse agir à reflux pendant 2 heures. Après refroidissement le dioxyde de manganèse formé est réduit par ajout d'hydrogénosulfite de sodium. La phase organique est décantée. La phase aqueuse est saturée au chlorure de sodium et à nouveau extraite au CH₂Cl₂. Les phases organiques sont rassemblées, lavées à l'eau, séchées et évaporées. Nous n'avons à ce stade récupéré que des goudrons.

Ce même protocole a été appliqué au dihydro-1,4 carbazole et l'oxo-1 et l'oxo-4 THC.

2b) en milieu pyridine-eau (cf 52) (protocole décrit pour le THC)
17,1g - 0,1 M de THC sont dissous dans 100 ml de pyridine et 200ml d'eau, on chauffe à reflux puis ajoute par petites portions 7,6g de permanganate de potassium (risque de réaction violente), on laisse agiter ensuite pendant 12 heures.

Le dioxyde de manganèse formé, séparé sur filtre (celite) est lavé à l'eau chaude (~50ml). On concentre le résidu à environ 100 ml et on acidifie avec HCl tout en refroidissant. Le produit précipité est filtré, lavé à l'eau, puis séché. Dans ce cas on obtient des goudrons difficiles à identifier.

3 - Oxydation par CrO3 dans l'acide acétique. Protocole décrit pour le THC

On dissout le THC dans l'acide acétique et ajoute 10% d'acide sulfurique concentré. On porte à reflux et ajoute CrO3 broyé en petites quantités avec précaution (pour éviter toute production de flamme), on laisse agiter 30 minutes. Après refroidissement, on décompose dans un mélange eau-glace. On extrait au CH₂Cl₂ et évapore les phases organiques après séchage sur sulfate de sodium. Nous n'avons isolé que des goudrons.

Ce protocole a été appliqué à l'oxo-1 THC et au dihydro-1,4 carbazole.

4 - Oxydation par RuO4 Le protocole est décrit à propos de l'éthyl-2 carbazole.

RuO₄ est préparé in situ.

Dans un ballon de 250 ml, on met 34g (0,16 M) de périodate de sodium, 23 mg de chlorure de ruthénium (III), trihydraté, 20 ml de tétra chlorure de carbone, 20 ml d'acétonitrile, 30 ml d'eau. On agite pendant 30 minutes, puis ajoute 1,75g (0,01 M) d'éthyle-2 carbazole et maintient l'agitation pendant 7 heures. On filtre, extait au chlorure de méthylène, sèche et évapore. On obtient le produit de départ.

5 - Oxydation par O₂/CuCl/pyridine/CH₃OH - Protocole décrit à partir de l'hydroxy-2 carbazole.

Dans un ballon on introduit 20 ml de pyridine puis ajoute 0,5 ml de MeOH et 0,8g (8.10^{-3} M) de CuCl. La solution devient jaune. Le mélange est agité sous courant d'oxygène réglé à faible débit. Quant la solution devient vert-foncé on ajoute par petites quantités (0,73g- 4.10^{-3} M) d'hydroxy-2 carbazole durant 1 heure. Après addition le mélange est agité encore 1 heure.

Le mélange est concentré. Le résidu est repris à l'acide chlorhydrique 3N et CH₂Cl₂. La phase organique est séparée et lavée à l'eau (3 fois), puis évaporée. Le solide obtenu est conforme au produit de départ.

6 - Oxydation par HNO₃/glyme (cf 51)

Dans un ballon de 100 ml équipé d'un réfrigérant, on mélange 2g ($10,8.10^{-3}$ M) d'oxo-4 THC, 20 ml de diméthoxyéthane et 3 ml d'acide nitrique fumant (d = 149). On porte à reflux par chauffage modéré puis maintient la température durant 2 heures.

Après refroidissement, on ajoute 40 ml de dichlorométhane et lave 3 fois avec une solution de bicarbonate de sodium à 10%, puis 2 fois à l'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium anhydre, puis évaporée. Le produit obtenu est un goudron impossible à identifier.

Ce protocole a été appliqué aux substances suivantes : oxo-1 THC, dihydro-1,4 carbazole et THC.

CONCLUSION

Il est décevant, en conclusion de cette partie consacrée aux essais de transformation par voie chimique du carbazole en indole, de constater l'échec actuel des différentes stratégies envisagées.

Si la stabilité du système aromatique du carbazole laissait prévoir les difficultés de sa transformation directe en indole, nous espérons atteindre l'objectif fixé à partir de ses dérivés. L'introduction d'une fonction (hydroxy-2 carbazole) ou la modification de l'un des noyaux aromatiques (THC, oxo-1 et oxo-4, hydroxy-1 et hydroxy-2 THC), en sensibilisant une partie de la molécule, laissait présager des résultats positifs.

L'obtention facile du THC était un encouragement dans cette voie. Les données de la bibliographie, anciennes certes mais particulièrement attrayantes, faisant état de la transformation du THC en acide indole-2 carboxylique par fusion alcaline, nous ont fait miroiter les chances de succès....et nous ont fait perdre beaucoup de temps.

Notre exposé ne peut faire état ni du nombre répétitif des essais réalisés pour confirmer que les échecs n'étaient pas le fait du mode opératoire, ni des autres tentatives de synthèse simplement testées dans des essais préliminaires.

De même nous n'avons pas reporté les synthèses de substances modèles réalisées dans le but de solubiliser le carbazole (acide carbazole-3 monosulfonique, base de Mannich en -2).

Cet objectif rentrait dans le cadre de la transformation du carbazole par la voie microbiologique, recherches poursuivies par une autre équipe (Centre des Sciences de l'Environnement - METZ).

PARTIE II

LE BRAI DE HOUILLE - STRUCTURE ET METHODES DE
CARACTERISATION

Le brai de houille - Structure chimique - Méthodes de caractérisation.

INTRODUCTION

Le brai se présente sous la forme d'un solide noir, thermoplastique dont les propriétés physicochimiques varient avec les traitements auxquels il a été soumis (ex. : brais avant et après maturation).

Du point de vue chimique, le brai est un matériau hétérogène de structure complexe et encore mal connue. Cette structure est étroitement dépendante des conditions de la pyrolyse (HT ou BT).

L'insolubilité partielle dans les solvants et le manque de volatilité sont des facteurs limitants qui nécessitent la mise au point de protocoles analytiques particuliers. Ceci justifie notamment la recherche de méthodes destinées à solubiliser au maximum les brais tout en conservant leur structure de base de façon à permettre leur étude par des moyens analytiques classiques. Ce sera le cas de l'alkylation réductrice développée en partie III.

Notre propos, dans la partie II de ce Mémoire, est de faire le point sur les méthodes analytiques actuellement disponibles susceptibles de caractériser un brai et de contribuer à la détermination de sa structure chimique.

Il est clair que le terme caractérisation n'aura pas le même sens pour l'industriel, désireux de déterminer rapidement et sur des critères simples la valeur d'usage d'un brai, et par le chercheur s'attaquant au problème plus fondamental de la structure chimique et des relations de cette structure, en amont avec le procédé de cokéfaction (composition de la pâte à coke, température) et en aval avec l'établissement de relations entre structure chimique et valeur d'usage pour un objectif déterminé.

Nous traiterons donc d'une part des tests à caractère industriel et d'autre part des méthodes analytiques modernes, faisant appel à des techniques plus sophistiquées (chromatographiques, spectroscopiques).

1) Caractérisation des Brais sur le plan industriel

Sur le plan industriel un certain nombre de méthodes permettent de caractériser un brai en fonction de sa valeur d'usage. Il s'agit de méthodes traditionnelles, simples, parfois empiriques, que nous avons rassemblées dans le tableau 3 ci-après.

Si les renseignements apportés par ces différentes analyses permettent de caractériser un brai pour les besoins des qualifications industrielles, ils sont difficilement exploitables sur le plan de sa structure chimique.

Tableau 9

Principaux tests de routine permettant la caractérisation d'un brai

Test	Définition - Objectif
Distillation	Détermination du % de produits volatils
KS (KRAEMER-SARNOV)	Détermination de la T° de ramollissement
Carbone fixe	Détermination du résidu de carbonisation en absence d'oxygène
Analyse élémentaire	Détermination des %C, %H. A noter que dans le cas d'un brai BT les % O,N,S deviennent importants.
Taux de cendres	Détermination de la teneur en éléments minéraux
Pouvoir mouillant	Mesure de la T° à laquelle un brai s'infiltré dans un lit de poussière de coke
Teneur en eau	Mesure du % d'eau, soit par pesée avant et après séchage, soit par distillation azéotrope
Divers : viscosité, densité, t° de resolidification, etc...	

2) Caractérisation d'un brai par application des méthodes d'analyses modernes

Les méthodes modernes d'analyse permettent d'approfondir - avec une approche plus fondamentale - l'aspect de la structure chimique des brais.

Compte tenu de la complexité de cette structure l'analyse sera difficilement conduite sur l'échantillon dans sa globalité. La plupart des protocoles font intervenir la simplification du mélange initial par mise en oeuvre de différents modes de fractionnement primaire suivi de l'application des techniques chromatographiques (fractionnement secondaire).

L'identification des structures est essentiellement basée sur les méthodes spectroscopiques dont les perfectionnements récents laissent espérer de pouvoir résoudre tout ou partie des problèmes posés.

Le schéma 5 présente l'organigramme des principales techniques d'analyses appliquées actuellement à l'étude des brais, retenues pour cet exposé et qui seront présentées dans l'ordre des numéros ① à ⑥ portés sur le schéma, l'alkylation réductrice faisant l'objet de la Partie III de notre travail.

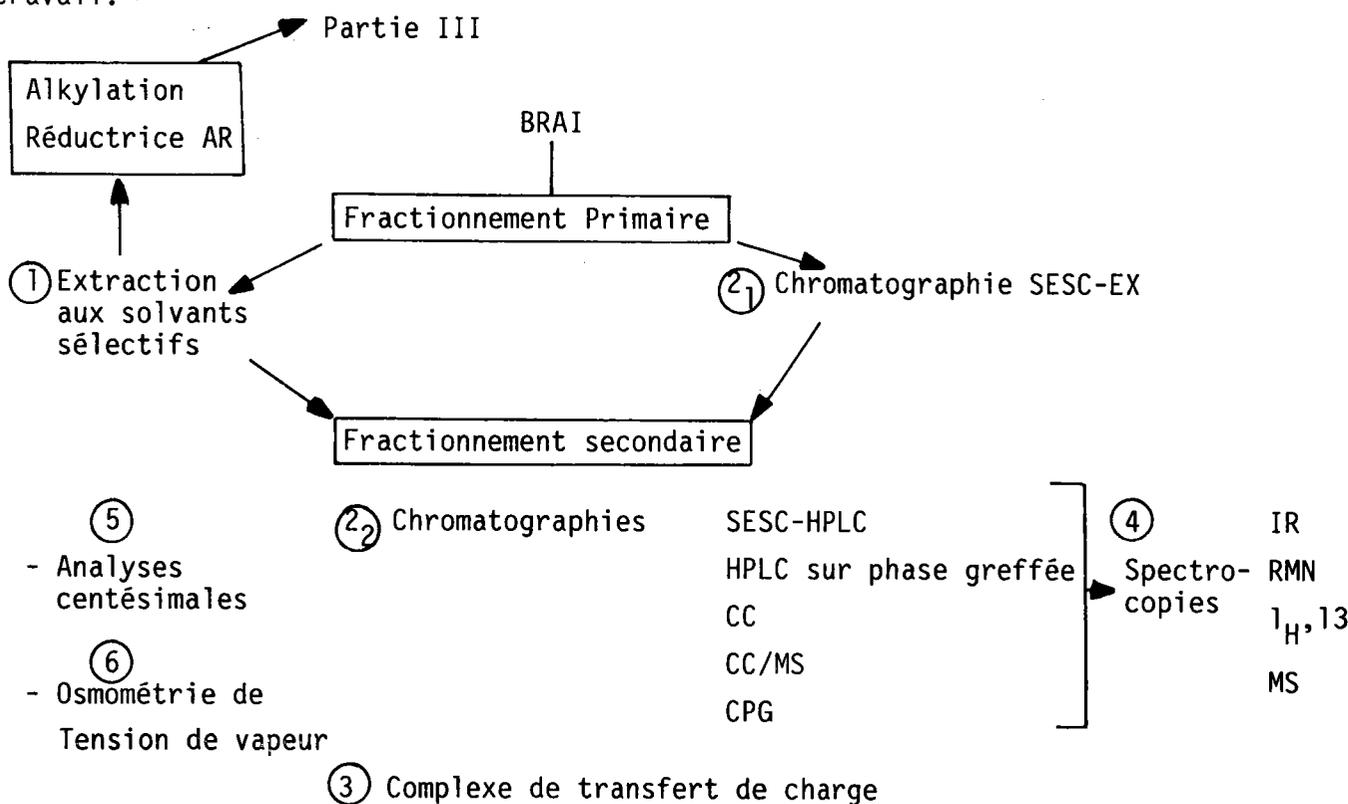


Schéma 5 : Organigramme des principales techniques d'analyses appliquées à l'étude des brais

2.1. Fractionnement Primaire

2.1.1. - Extraction aux Solvant Sélectifs (1)

La méthode réalise la séparation en fonction de la solubilité dans différents solvants. De nombreux modes opératoires sont décrits dans la littérature. Ils se différencient par le jeu de solvants utilisés, leur ordre d'introduction et leur mise en oeuvre (extraction au Soxhlet, sonication). Parmi les techniques utilisées industriellement nous citerons la méthode SIGRI (Schéma 6) et la norme PECHINEY (Schéma 7).

On notera (Schéma 7) que l'utilisation de l'huile anthracénique (HA), aux environs de 320°C, introduit vraisemblablement de profondes modifications dans la composition chimique des extraits et pose le problème de la signification des résines β dans ce cas.

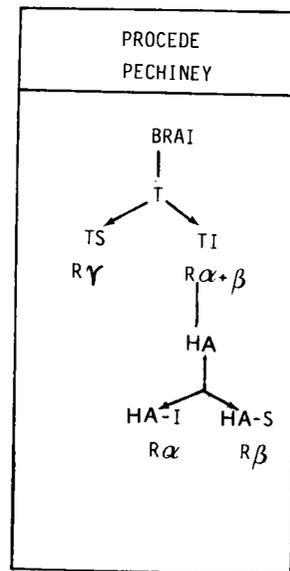
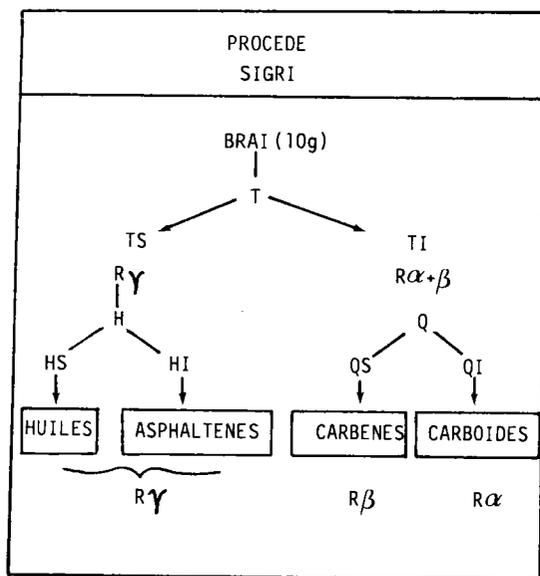


Schéma 6 : Extraction "SIGRI"

Schéma 7 : Extraction "PECHINEY"

- T : Toluène
- H : Hexane
- Q : Quinoléine
- HA : Huiles anthracéniques
- THF : Tétrahydrofuranne
- R : Résines

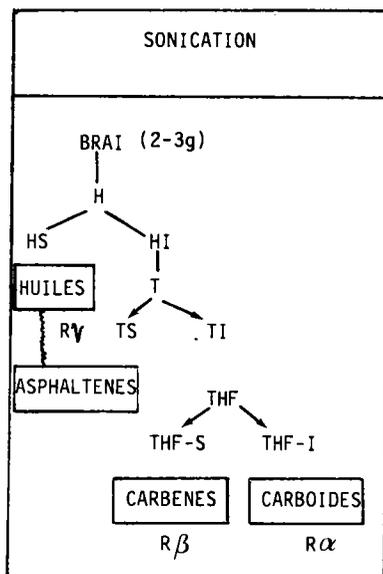


Schéma 8 : Sonication

Les fractions obtenues portent des noms différents, rapportées dans les schémas ci-dessus, les termes résines α, β, γ étant spécifiques à l'industrie cokière, les dénominations huiles, asphaltènes, carbènes et carboïdes (ou préasphaltènes) dérivant de l'industrie pétrolière. Afin d'éviter toute confusion nous retiendrons pour notre travail la désignation Hexane-soluble (HS) etc...

Dans le but d'accélérer le processus analytique - la méthode Sigré étant relativement longue...., et la méthode Pechiney ne permettant pas l'obtention réelle des résines β - un mode opératoire a été mis au point par utilisation de la sonication (53). Les prises d'essai sont moins importantes que dans les deux cas précédents.

En dépit de la facilité et de la rapidité de la méthode, il importe de souligner quelques points importants qui interviennent dans les procédés par extraction. Les résultats sont étroitement liés au choix des solvants, à leur ordre d'utilisation (54) et à la concentration de l'échantillon (55,56).

La caractérisation des goudrons et brais par leurs teneurs en quinoléïne insoluble (test de QI) revêt une importance particulière pour leur classification en fonction de leurs traitements ultérieurs.

Dans un autre ordre d'idée, J.N. ROUZAUD (57) a montré avec l'apport de microscopie électronique le rôle joué par les "résines β " dans la houillification des charbons et l'apparition des orientations moléculaires locales.

2.1.2. Fractionnement par chromatographie par élution séquentielle (SESC) combinée à l'Extrographie (EX) (SESC-EX)

(2-1)

Cette méthode vient d'être mise au point dans notre laboratoire (54,58). Appliquée à un échantillon de brai dans sa totalité l'extrographie évite le fractionnement aux solvants, l'extraction étant réalisée dans les conditions même de la chromatographie d'où le nom d'extrographie donné par HASLAZ (59). Celui-ci, le premier, a appliqué la méthode à l'étude de résidu pétrolier. Ayant utilisé pour l'élution le même principe que dans la chromatographie par élution séquentielle décrite en § 3, ce type de séparation a été dénommé SESC-EX (54,58).

La méthode d'extrographie et son utilisation en mode SESC-EX étant décrite dans la littérature, nous rappellerons simplement ici que le brai, mis en suspension dans le dichlorométhane, est additionné de la quantité voulue d'alumine (ou de silicagel).

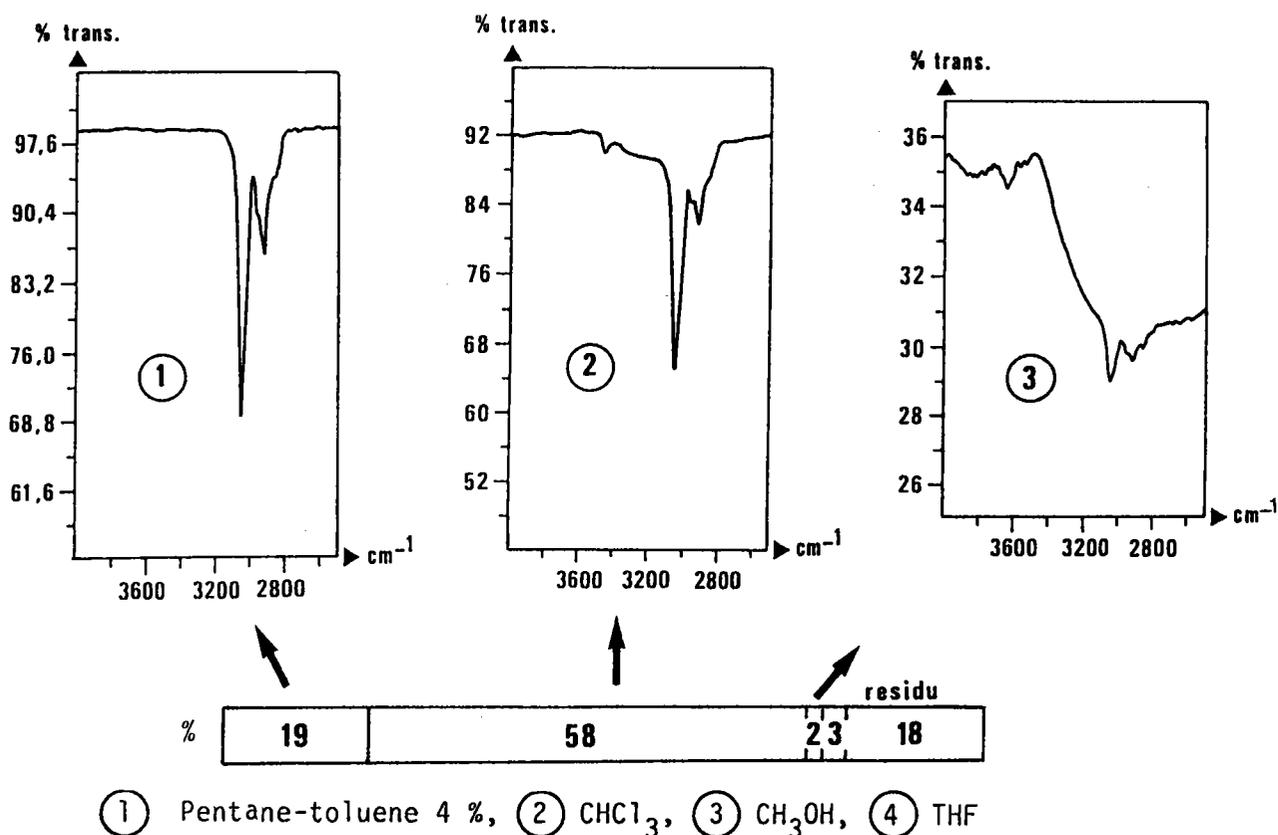
Après élimination du solvant, l'adsorbant, ainsi chargé du brai, est introduit dans une colonne de chromatographie à p-atm classique et on procède à l'élution dans les conditions de la chromatographie par élution séquentielle.

Dans le cas présent une gamme de quatre solvants a été sélectionnée (54,58).

Les avantages sont les suivants : mise en oeuvre d'une quantité appréciable d'échantillon (30-60g) pris dans sa globalité, rapidité, disponibilité des fractions résultantes en quantités permettant des études de réactivité ultérieures, test de caractérisation efficace d'un échantillon de brai.

A titre d'exemple nous reportons fig. 4 la séparation d'un brai HT. La spectroscopie IR permet de suivre l'efficacité de la séparation et de montrer la haute teneur en hydrocarbures polycycliques aromatiques (ν_{CH} aromatique 3030 cm^{-1}) et la faible teneur en structures paraffiniques ou phénoliques.

Fig. 4 : Exemple de caractérisation d'un brai HT par SESC-EX



3. Fractionnement secondaire

Les fractions obtenues par l'extraction aux solvants^① restent des mélanges très complexes qui nécessitent des fractionnements secondaires pour obtenir davantage d'informations quant à la structure chimique.

3.1. Techniques chromatographiques

Les techniques chromatographiques^② sont particulièrement efficaces à ce propos sous réserve de la volatilité ou de la solubilité des échantillons dans un solvant selon la technique choisie.

Ceci limite donc généralement l'étude aux seules fractions HS et TS (Schémas 4,5,6) c'est-à-dire aux huiles et asphaltènes, pour ce qui est des chromatographies par élution séquentielle (SESC), par perméation de gel (CPG). Dans le cas de la chromatographie gazeuse sur colonne capillaire (CC), couplée ou non à la spectrométrie de masse (CC-SM), la volatilité de la fraction devient le facteur limitant.

La chromatographie SESC, décrite par FARCASIU (60) à propos d'hydroliquéfiats, a été adaptée en mode CLHP à l'étude des brais par D. DUMAY (53,54) et, nous l'avons indiqué au § précédent 2.1.2., par M. ALULA (54,58) en mode SESC-EX.

De même l'utilisation de la chromatographie par perméation de gel a été adaptée à l'étude des brais par D. DUMAY sur un plan qualitatif et quantitatif (53,54). L'exploitation qualitative est basée sur le coefficient de rétention K :

$$K = \frac{V_e - V_o}{V_l - V_o}$$

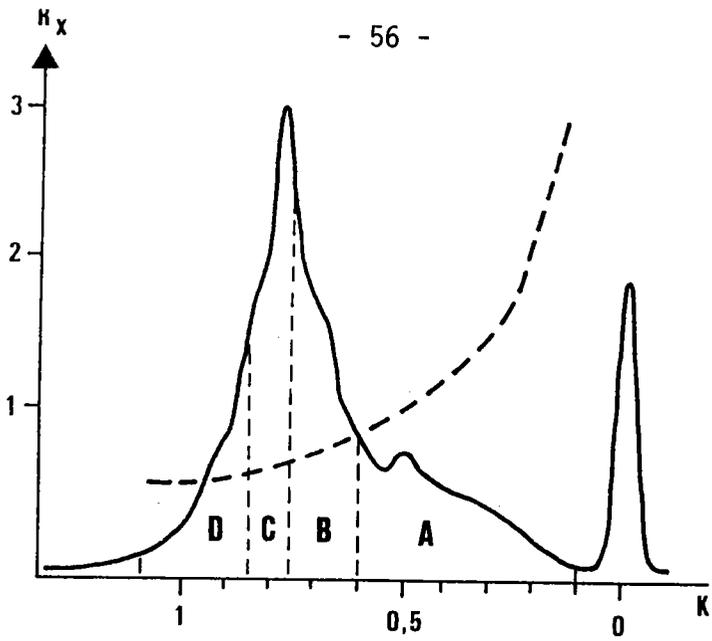
V_l = volume d'élution de l'échantillon

V_o = volume d'exclusion (M = 15000)

V_e = volume d'élution de l' α -naphtol

Selon les valeurs de K, quatre zones ont été définies après étude sur substances modèles.

La Fig. 5 reporte l'exploitation d'un chromatogramme type (cf 53,54) et la Fig. 6 les résultats combinés de l'extraction aux solvants sélectifs (fraction huile), de la séparation par SESC-CLHP (fractions éluées par la séquence des solvants) et CPG (étude des fractions SESC par CPG).



A = "asphaltènes" ; B = Hydrocarbures aromatiques alcoylés, non alcoylés C. condensés = D.

Fig. 5 - Analyse CPG d'une fraction asphaltène d'un goudron HT

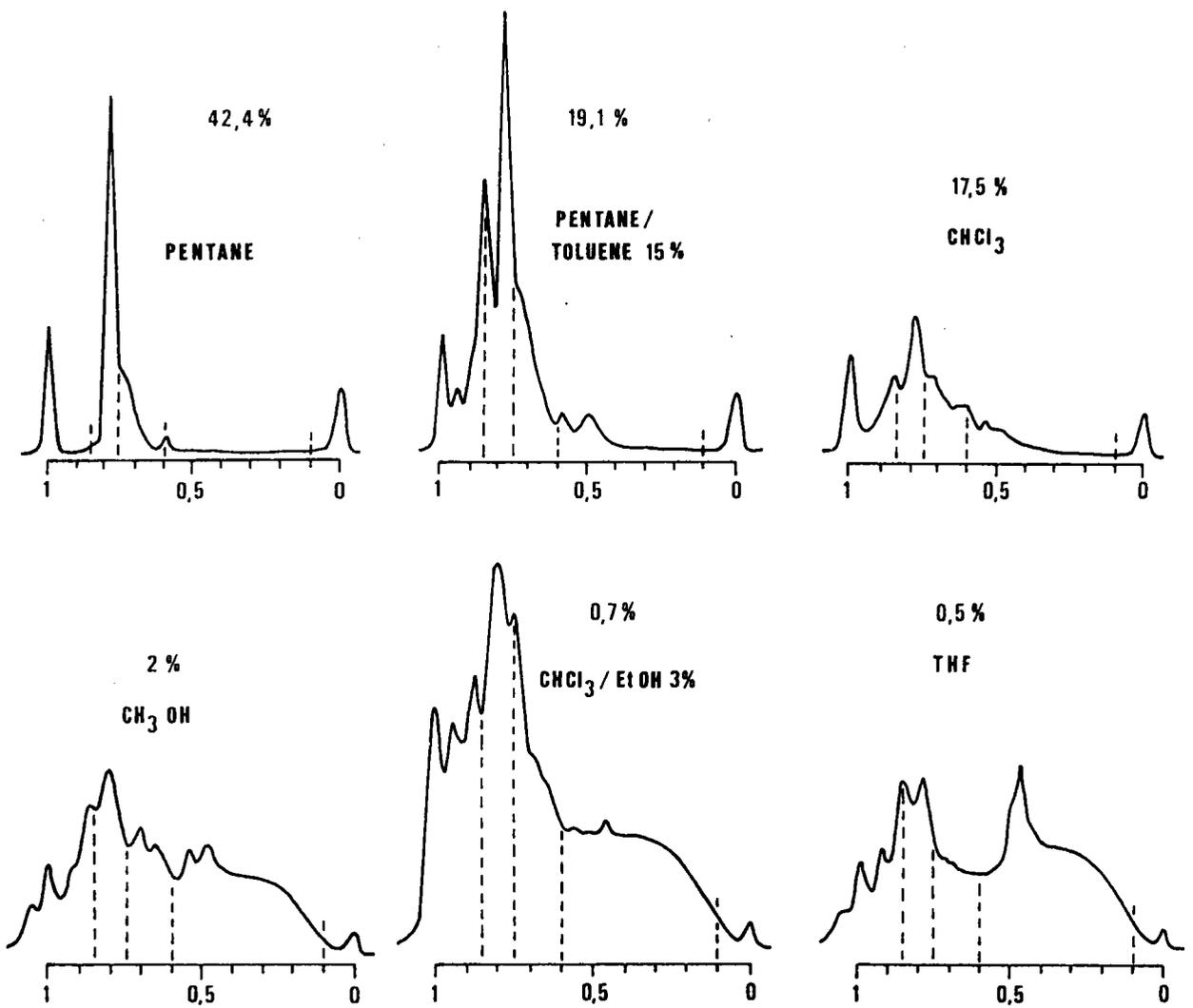


Fig. 6 : Résultats de la combinaison de l'extraction aux solvants sélectifs, de la séparation SESC, CLHP et de la CPG.

En ce qui concerne la chromatographie gazeuse sur colonne capillaire (CC), ses performances pour l'étude des mélanges complexes n'est plus à démontrer.

Utilisée en combinaison avec la chromatographie SESC et avec l'apport du traitement informatisé d'acquisition des données, la chromatographie capillaire s'est révélée particulièrement efficace pour l'analyse des hydroliquéfiats (61, 62).

Le couplage avec la spectrométrie de masse permet l'analyse qualitative et quantitative de mélanges très complexes dans la mesure de leur volatilité. C'est ainsi que environ 450 structures ont pu être déterminées dans une huile anthracénique (2, 63). Néanmoins le manque de volatilité ou de solubilité des échantillons constitue une sérieuse limitation à l'utilisation de cette méthode pour l'étude des brais ou de leurs fractions.

Ainsi dans le cas des "huiles" d'un brai HT, seule la fraction éluee au pentane par chromatographie SESC-CLHP (qui représente néanmoins 80 % de l'échantillon) a pu être analysée par CC-SM. Le bilan analytique est donné Fig. 7 (53,54).

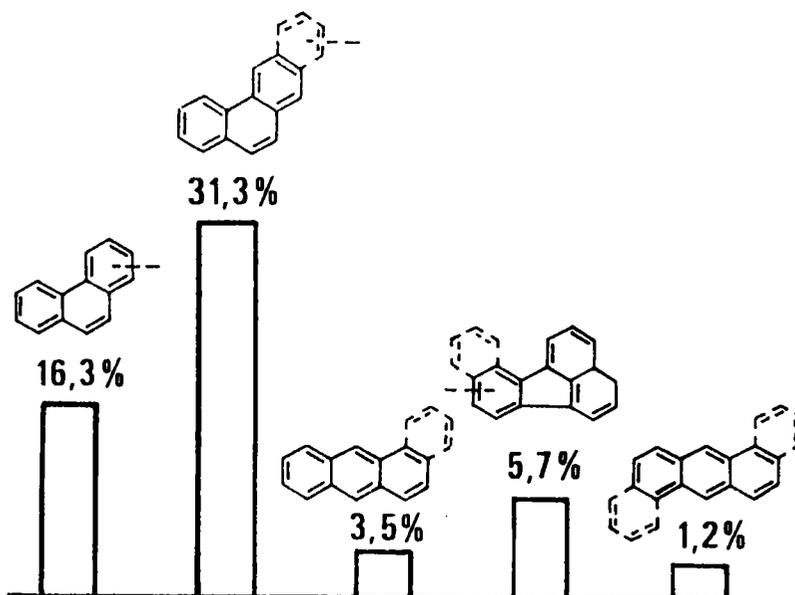


Fig. 7 : Composition de la fraction éluee au pentane par SESC de la fraction "huile" et d'un brai HT.

En conclusion, les techniques modernes de chromatographie s'appliquent à l'étude des brais ou de leurs extraits HS, TS moyennant certaines modalités d'applications.

N'ayant pas cherché ici à faire une bibliographie exhaustive des méthodes citées, largement appliquées à l'analyse de fractions plus légères, nous renvoyons le lecteur aux références (2,53,54,61,62,63,64) pour un aperçu plus complet de la littérature dans ce domaine analytique. En particulier la réf. 64 constitue une mise au point détaillée (507 réf.) sur les méthodes d'analyse des hydroliquéfiats du charbon.

Pour notre part nous avons essentiellement utilisé (partie III) le fractionnement primaire (1) (Méthode SIGRI) et la chromatographie CC et CC-SM pour l'étude de l'alkylation réductrice sur les substances modèles.

3.2. Fractionnement secondaire par complexes de transfert de charge (CT)

Récemment ZANDER (6b) a décrit une méthode de fractionnement utilisant les complexes de transfert de charge (CT).

Elle est appliquée aux fractions solubles dans le toluène et le dichlorométhane.

Le principe en est basé sur la formation de complexes de transfert de charge entre un donneur d'électrons (systèmes aromatiques) et un accepteur d'électrons (acide picrique ou iode).

Le fractionnement suit les potentiels d'ionisation qui varient linéairement en fonction de l'enthalpie de formation des complexes CT, et de l'indice de valence libre des hydrocarbures aromatiques (fig.8).

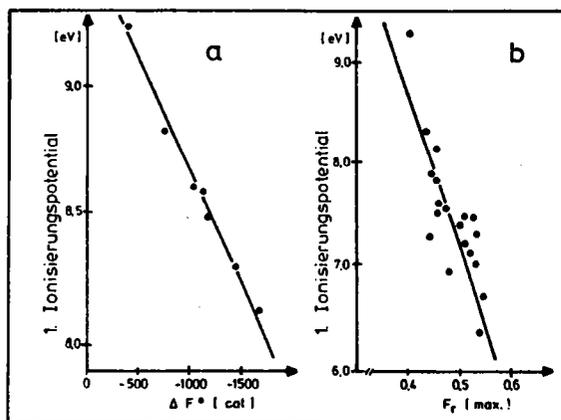


Fig. 8 - Variation des potentiels d'ionisation des hydrocarbures polycycliques aromatiques. a) en fonction de l'enthalpie libre de formation (ΔF°) des complexes de transfert de charge avec le tétracyanoéthylène. b) en fonction de l'indice de valence libre F (max).

L'objectif poursuivi par l'auteur était l'étude de la réactivité thermique des brais et des fractions séparées par CT.

Le tableau 10 donne à titre d'exemple, la réactivité évaluée par les % de toluène insoluble et de quinoléine insoluble, déterminées avant et après traitement thermique (chauffage en 3,5 h de la t° ambiante à 430°C et maintien 1 h à cette température), sur les fractions ayant donné lieu ou non à complexe de transfert de charge avec l'acide picrique.

Tableau 10: Réactivité thermique d'un brai et de ses fractions déterminée par la formation de TI et QI.

Echantillon	TI %		QI %	
	avant traitement	après traitement	avant traitement	après traitement
Brai de départ	18	31	3	5
Fraction TS	< 0,1	11	< 0,1	~ 0,1
Fraction TS non "picratisable"	< 0,1	4	< 0,1	~ 0,2
Fraction TS "picratisable"	4	46	< 0,1	6

4. Apport des méthodes spectroscopiques

La bibliographie relative à l'utilisation des méthodes spectroscopiques pour l'étude des produits ex-charbon est excessivement riche en exemples d'application des spectroscopies IR, IR/TF, RMN 1H et 13C et, dans une moindre mesure, en ultraviolet.

Dans le cadre de notre étude, c'est principalement la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire qui a été utilisée.

Que peut on attendre de la RMN pour l'étude de composés aussi complexes que les brais ?

Il ne peut évidemment être question de rechercher dans l'interprétation des spectres la présence de structures discrètes. C'est seulement dans le cas de notre étude sur substances modèles (Partie III) qu'une telle interprétation est possible, dans certains cas.

Néanmoins, une étude globale de l'échantillon est accessible en combinant les données de la RMN appliquée aux brais alkylés - à celles de l'analyse centésimale. Cette étude aboutit essentiellement à la détermination de paramètres structuraux :

- facteur d'aromaticité fa
 en RMN ¹H $fa = \frac{\text{H aromatiques}}{\text{H totaux}}$

en RMN ¹³C $fa = \frac{\text{C aromatiques}}{\text{C totaux}}$

- nombre de radicaux butyle/100g de produit

Nous rappelons ci-après, très brièvement, l'essentiel des paramètres intervenant dans ce type d'exploitation des spectres de RMN.

1 - Cas des déterminations en solution

Il est d'usage depuis les premières publications de WILLIAMS (65) et LADNER (66) largement améliorées depuis par différents auteurs avec l'apport de la RMN ¹³C (67-70), de découper un spectre de RMN ¹H ou ¹³C en zones de déplacements chimiques correspondant aux différents types d'hydrogène (tableau 11) et de carbone (tableau 12).

Domaine (ppm)	Symbole	Attribution
0,5 - 4,5	Hs	Protons aliphatiques
0,5 - 1,0	Hs γ	Protons méthyliques (CH ₃) sur un carbone en γ (ou plus) d'un cycle aromatique.
1,0 - 1,5	Hs β p	Protons paraffiniques (CH ₂ , CH ₃) sur un carbone β d'un cycle aromatique
1,5 - 1,85	Hs β n	Protons méthylènes naphténiques
1,85 - 4,5	H α	Protons sur un carbone saturé en α (CH, CH ₂ , CH ₃) d'un cycle aromatique
4,5 - 6,3	Ho	Protons oléfiniques
6,3 - 9,3	Ha	Protons aromatiques

Tableau 11 : Déplacements chimiques des divers protons par rapport à la TMS.

Tableau 12 : Déplacements chimiques des divers carbones par rapport à la TMS.

Domaines ppm	Symboles	Attributions
0 - 70	CS	Carbones saturés
10 - 15	CH ₃ ^δ	<u>CH</u> ₃ des butyles (68)
20 - 45	CN	Carbones naphténiques
110 - 160	CA	Carbones aromatiques
118 - 130,5	CAH	Carbones aromatiques protonés
123,5 - 126	CAAA	Carbones aromatiques communs à 3 cycles aromatiques
128,5-136	CAA	Carbones aromatiques communs à 2 cycles aromatiques
129 - 137	<u>C</u> ACH ₃	Carbones aromatiques substitués par un groupe méthyle
132 - 137	CAN	Carbones aromatiques communs à un cycle aromatique et à un cycle naphténique hexacarboné
137 - 160	CAL	Carbones aromatiques substitués par une chaîne aliphatique autre que méthylrique ou commun à un cycle aromatique et à un cycle naphténique pentacarboné

Toutefois dans le cas du de la RMN 13C, de façon à distinguer les C quaternaires parfois inclus dans les CA aromatiques protonés, il est nécessaire d'appliquer la technique de SEFT (Spin Echo Fourier Transform).

Nous développerons dans la partie III l'apport de la RMN en solution à l'étude des brais solubilisés par la réaction d'alkylation réductrice.

2. Cas des détermination à l'état solide

Le développement de la RMN du solide 13C permet d'envisager une étude du charbon ou des produits ex-charbons non solubles dans les solvants utilisés en spectroscopie.

Citons à titre d'exemple les premiers travaux dans ce domaine de HAGERMAN et coll (72) et plus récemment de A.M. VASSALO (73). Ces auteurs ont utilisé l'alkylation réductrice pour effectuer un marquage isotopique au 13C d'échantillons de charbon par utilisation soit de *CH3-I ou de CH3-CH2-CH2-* CH2-I (*C marqué au 13C).

Le charbon ainsi marqué a été soumis à hydroliquéfaction à 400°C dans la tétraline. Les échantillons alkylés avant liquéfaction, de même que les insolubles CHCl₃ après liquéfaction, ont été étudiés par RMN 13C à l'état solide (sur BRUCKER CXP 100 à 22,63 MHz).

Toutefois la technique est délicate compte tenu de la longueur du temps de relaxation et de la difficulté de rendre la méthode quantitative. Certains de nos échantillons feront l'objet d'une étude par RMN du solide par l'équipe du Professeur LEGRAND (EPCI - Laboratoire de Physique Quantique - PARIS).

Les résultats ne peuvent donc être inclus dans ce travail qui ne fera état que de la RMN en solution.

En ce qui concerne la spectroscopie IR, RISCHNER (5) a montré que grâce à l'étalonnage de l'absorbance due à la bande CH₃ (2950 cm⁻¹), à partir de quantités connues de n-butyl benzène il était possible de déterminer la teneur en CH₃ des fractions alkylées, d'où le calcul de nombre de n-butyl (1 CH₃ → 1 butyle). Le calcul était possible moyennant l'hypothèse de l'absence de CH₃ dans les fractions insolubles soumises à l'alkylation réductrice.

Pour notre part nous n'avons considéré que la spectroscopie de RMN pour l'étude de nos fractions alkylées.

5-Spectrométrie de masse (SM)

L'utilisation de la spectrométrie de Masse, limitée par la possibilité de volatiliser l'échantillon, ne peut être envisagée que pour les fractions les plus "légères" des brais.

Nous avons particulièrement utilisé cette technique pour l'étude des résultats de la réduction et de l'alkylation des substances modèles dans les conditions précisées dans la Partie III 3.

6-Détermination des masses molaires par osmométrie de tension de vapeur (VPO)

Les masses molaires moyennes en nombre \overline{M}_n des produits solubles ex-charbon sont accessibles par osmométrie de tension de vapeur. La méthode est basée sur la différence de tension de vapeur entre un solvant pur et la solution de l'échantillon dans ce même solvant.

Si la mise en oeuvre est simple, plusieurs paramètres peuvent influencer de façon importante les résultats :

-choix du solvant

Il doit évidemment solubiliser en totalité l'échantillon. Les mesures sont généralement faites dans le toluène bien que la pyridine permette d'assurer une parfaite solubilisation et évite les effets d'association (5). C'est le solvant que nous avons retenu.

- Extrapolation à dilution infinie

D'une façon générale, pour éviter les phénomènes d'association, les mesures doivent être faites à dilution infinie.

CONCLUSION

Cette mise au point a montré que malgré la complexité de structure présentée par les brais et les difficultés analytiques inhérentes à leurs caractéristiques de solubilité et de volatilité, un certain nombre de méthodes ont pu être adaptées à leur étude.

Néanmoins la plupart de ces méthodes nécessitent la mise en solution dans un solvant adéquat d'où les recherches de voies de solubilisation conservant - dans la mesure du possible - la structure de base de l'échantillon.

L'alkylation réductrice est actuellement la meilleure méthode répondant à cet objectif.

PARTIE III

- ALKYLATION REDUCTRICE
- MOYEN D'ETUDE DES BRAIS DE HOUILLE
- ETUDE SUR SUBSTANCES MODELES

PARTIE III

ALKYLATION REDUCTRICE

Nous abordons dans cette partie les recherches ayant porté sur l'alkylation réductrice d'échantillons de brais d'une part, de substances modèles d'autre part. Notre plan sera le suivant :

III-1 - Rappels sur la réaction d'alkylation réductrice.

III-2 - Alkylation réductrice de quelques échantillons de brais (fractions Toluène-insolubles).

III-3 - Alkylation réductrice de quelques substances modèles : carbazole, N-méthyl carbazole, acridine, dibenzothiophène, hydroxy-9 phénanthrène.

L'objectif de ces recherches menées en collaboration avec des Centres de Recherches Industriels :

- HGD - VENDIN (Dr. COUDERC) et HGD MARIENAU (Dr. SCHISLER)
- Service Analytique du Centre de Recherche CdF Chimie Lorraine à MARIENAU (Dr. J.C. LAUER)

est d'obtenir la solubilisation des fractions insolubles des brais de façon à en permettre l'étude par résonance magnétique nucléaire ^1H et ^{13}C . La technique choisie doit permettre de conserver la structure d'origine du charbon.

Nous avons dans ce domaine poursuivi et étendu les études récemment réalisées dans ce laboratoire par C. RISCHNER dans le cadre d'un diplôme d'ingénieur CNAM ("Solubilisation par alkylation réductrice et caractérisation des brais de houille) (METZ 1986) (5).

III.1. RAPPELS SUR LA REACTION D'ALKYLATION REDUCTRICE (AR)

Le Mémoire de C. RISCHNER (5) étant de 1986, il y a peu de données bibliographiques plus récentes à ajouter à ce travail en ce qui concerne le principe même de la réaction qui a par ailleurs, fait l'objet d'une mise au point de L.M. STOCK en 1982 (74).

Nous ne reporterons donc pas ici les références incluses dans ces deux études (5,74) mais compléterons seulement ces données bibliographiques par l'extrait d'un travail récent qui nous a paru particulièrement intéressant (75).

Deux méthodes principales d'alkylation réductrice sont décrites dans la littérature. Elles impliquent la réduction à l'aide d'un métal alcalin (généralement le potassium),

- soit avec un agent de transfert d'électrons (le naphthalène) dans le THF, à t° ambiante ;

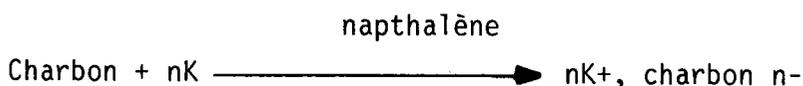
- soit sans agent de transfert d'électrons, dans un mélange d'éther-oxydes tel que le polyglyme et le diméthoxyéthane ou le mélange THF + ammoniac à -40°C.

III.1.1 - Mécanisme de l'alkylation réductrice (5,74)

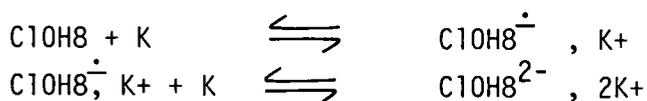
Cette méthode est d'abord présentée à partir du charbon.

a) Réduction en présence d'un agent de transfert d'électrons

Le mécanisme global de la réaction est le suivant :



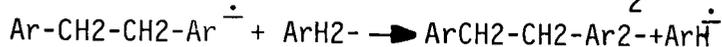
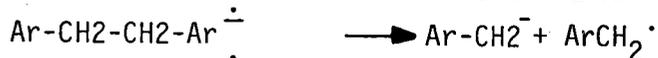
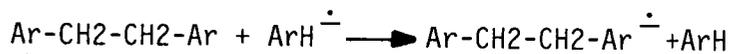
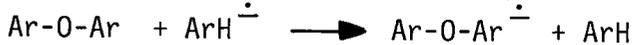
Le rôle du naphthalène consiste à transférer les électrons du potassium au charbon



Les radicaux anions formés réagissent avec les fragments aromatiques du type charbon-ArH, qui sont réduits à leur tour en radicaux anions ou dianions :



Les radicaux anions et dianions peuvent engendrer des réactions de clivage des liaisons C-O et C-C suivant le processus ci-dessous :



Il faut noter que ces réactions de rupture des liaisons Ar-O-Ar et Ar-CH₂-CH₂-Ar sont particulièrement intéressantes puisque ces dernières sont présentes dans la structure moléculaire modèle du charbon (cf celle proposée par W.H. WISER).

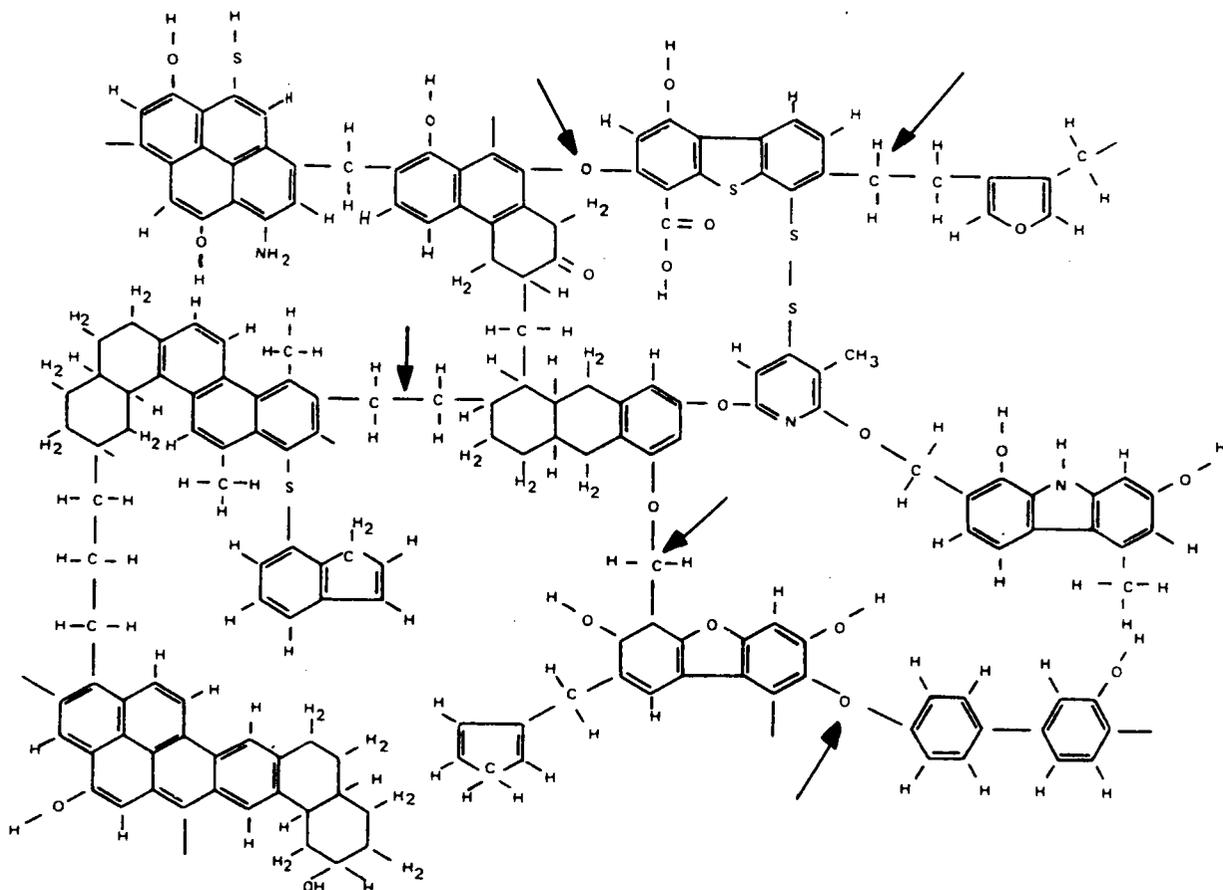


Fig. 9 - Molécule modèle du charbon selon W.H. WISER (74 p. 149).

L'optimisation de la méthode de réduction a été effectuée en étudiant les divers paramètres = temps de réaction, nature du métal alcalin, nature de l'agent de transfert d'électrons.

Les conditions optimales sont les suivantes :

- utilisation du potassium comme métal
- utilisation du naphthalène ou du biphenyle comme agent de transfert d'électrons
- opération à basse température (-45 à -40°C)
- adaptation du temps de réduction à la nature du charbon à réduire.

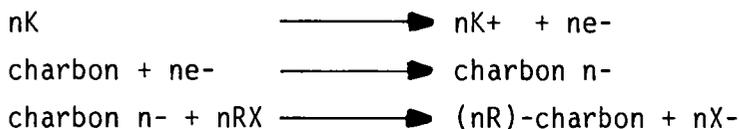
b) Réduction sans agent de transfert d'électrons

La réaction a lieu à -40°C, dans un mélange de diméthoxyéthane-polyéthyléneglycol diméthyléther (polyglyme). Le métal se dissout sous agitation pour fournir une solution bleue d'électrons solvatés, stables à cette température, et d'ions potassium.

Les réactions de rupture sont ensuite identiques aux précédentes (§a).

c) Alkylation

Quand un agent alkylant est ajouté à la solution, le mélange en équilibre d'anions aromatiques, d'aryl oxydes, d'alkyloxydes, de benzyl oxydes et de leurs analogues sulfurés, azotés basiques, réagissent selon le schéma global :



L'influence de l'halogénure d'alkyle tant par la nature de l'halogène que par celle du radical alkyle est illustrée par les tableaux 7 et 8 (cf 74).

Reagent	Conversion (% solubility in THF)
Butyl chloride	23
Butyl bromide	51
Butyl iodide	62
Butyl mesylate	64
Butyl triflate	Polymer

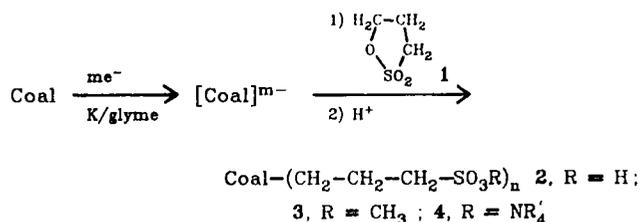
Tableau 13: Influence du groupement sortant (halogène) sur l'alkylation réductrice du charbon Illinois n° 6.

Reaction	Pocahontas ^a in benzene	Coal alkylate (% solubility)		Illinois No. 6 ^c in THF
		Balmer 10 ^b In benzene	In pyridine	
Methylation	48	63	80	51
Ethylation	95	—	—	—
Butylation	93	84	84	52
Octylation	—	85	87	54
Benzylation	—	71	82	—

Tableau 14: Influence de la nature du groupement alkylé (Iodures d'alkyle) sur la solubilisation par AR de différents échantillons de charbon.

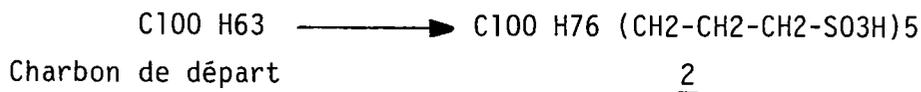
On constate que le meilleur rendement est obtenu par utilisation des iodures de butyle ou d'octyle.

Récemment, un autre agent d'alkylation a été proposé dans le même but par HAINEL* et coll. (75) la γ sultone de l'acide hydroxy-3 propane sulfonique :



l'alkylation est conduite dans ce cas sur un charbon bitumineux de la RUHR (23,6 % MV) sans agent de transfert d'électron, à l'aide de K dans le mélange de polyéthylène glycol diméthyl éther + diméthoxy éthane. L'étude analytique des acides propane sulfoniques du charbon 2 (R=H) a montré qu'en négligeant les hétéroatomes, on aurait la réaction moyenne :

*Rappelons que ces auteurs sont aussi les promoteurs de l'utilisation du mélange d'éther oxydes signalé précédemment (76).



En plus de l'alkylation avec la sultone 1, le charbon a été hydrogéné (13 atomes d'hydrogène additionnés pour 100 atomes de Carbone) via une réaction de BIRCH sur les arènes polycycliques et (ou) l'hydrogénolyse des liaisons éther et benzylique C-C.

Par analogie avec les résultats obtenus par les mêmes auteurs (77) par alkylation au moyen de l'iodure de méthyle, la majorité des groupements acide propane sulfoniques de 2 serait liée aux atomes de carbones benzyliques du charbon.

A noter qu'avec cet agent d'alkylation les acides 2 et leurs sels de sodium étant solubles dans l'eau, on arrive à solubiliser plus de 90% du charbon dans l'eau ! De plus selon le cation, les sels des acides 2 peuvent être aussi bien solubles dans l'eau que dans les solvants organiques.

En prenant comme exemple le sel d'ammonium 4 R=NR₄, la solubilité dans la pyridine a permis le fractionnement par perméation de gel et la détermination des masses molaires de chaque fraction par VPO. Il est intéressant de noter l'excellente corrélation obtenue entre M_n et Volume d'élution E V_i ce qui montre que l'alkylation a supprimé les risques d'interactions polaires (fig.10).

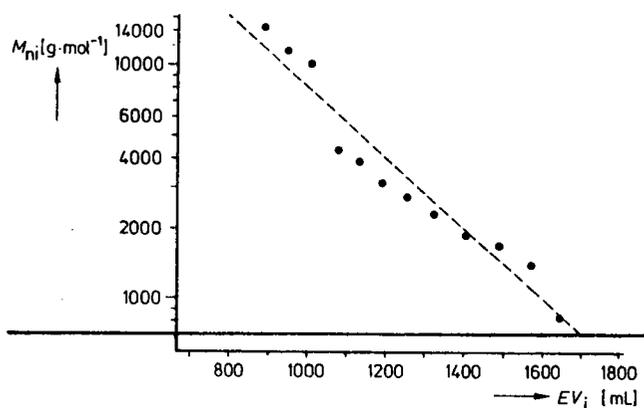


Fig. 10 : \bar{M}_n des fractions de CPG du sel d'ammonium 4 (R=NH₄) en fonction du volume d'élution E v_i(CPG sur sephadex LH 60, pyridine 60°C)

A partir de ces résultats on arrive à une estimation des "masses molaires" du charbon de départ entre 400 et 7000. Toutefois il faut tenir compte des réactions de clivage des liaisons C-O et C-C au cours de la réduction par le potassium qui ne sont pas quantifiables.

Cette méthode nous paraît particulièrement intéressante pour être testée sur des brais dans le cadre d'une poursuite des travaux engagés dans ce domaine.

La comparaison entre les deux méthodes (AR), avec ou sans agent de transfert d'électron, a été faite par RISCHNER (5). Il ressort de cette étude comparative que la méthode (AR) sans agent de transfert d'électrons, dans le polyglyme est en tous points plus avantageuse :

- le rendement en produit soluble est plus élevé
- la méthode est plus rapide
- la méthode est exempte de réactions secondaires dues au THF et au naphthalène
- le produit alkylé est exempt de naphthalène ainsi que de naphthalène réduit et alkylé

Dans ce qui précède nous avons présenté l'alkylation réductrice appliquée au charbon (72).

D'autres études sont citées dans la littérature relatives à l'alkylation réductrice appliquée aux macéraux, aux asphaltènes pétroliers et aux brais ex. charbon et pétrole (74). Ces derniers travaux sont dûs à l'école de MOCHIDA dès 1974 (74,78). L'alkylation réductrice, réalisée dans ce cas avec un agent transfert d'électron, a porté sur la fraction benzène insoluble - quinoléine soluble (cf p4) (BI-QS) d'un brai de charbon solubilisée à 90%-95% (dans le benzène) et sur la fraction benzène insoluble - quinoléine insoluble (BI-QI), solubilisée après alkylation à raison de 15-20% dans le benzène et 50 % dans la quinoléine.

Dans notre étude nous n'avons fait porté l'alkylation réductrice que sur les fractions Toluène insolubles (TI).

Les résultats sont présentés dans la partie III.2 suivante.

III.2 - ALKYLATION REDUCTRICE DE QUELQUES ECHANTILLONS DE BRAIS

1. Origine des échantillons

Deux types d'échantillons nous ont été fournis :

1) Fractions toluène-insolubles (TI) préparés par HGD-VENDIN (NORD) à partir :

- a) d'un brai liant d'électrode 243/81
- b) d'un brai d'imprégnation d'électrode 531/85.

Le brai 243/81 a subi un traitement thermique de maturation.

Il est à noter que ces deux brais avaient fait l'objet d'une partie de l'étude de C. RISCHNER (5) les fractions TI avaient alors été préparées par ses soins au laboratoire.

Il était intéressant de tester la fiabilité de la méthode d'alkylation et de compléter la première étude par utilisation de la RMN 13C sur solide et sur solution.

2) Il faut remarquer que si les deux échantillons précédents ont l'intérêt d'avoir subi, l'un, un traitement thermique de maturation, l'autre pas, ces deux brais sont d'origine différentes. De façon à mieux cerner le problème de l'influence du traitement thermique sur la structure, il était intéressant de disposer de deux échantillons d'un même brai, avant et après maturation.

C'est à ce souci que répond le choix des deux autres échantillons fournis par CdF Chimie et en provenance de HGD-Mariéneau.

Brai 14060/M/87

- (A) avant maturation
- (B) après maturation

2. Alkylation réductrice (AR) sur les fractions TI des brais de HGD-Vendin 243/81 et 531/85

Le tableau 9 donne les caractéristiques principales de départ de ces deux brais.

Brai	%C	%H	%N	C/H	S+O (par différence)	Cendres	KS°C
243/81	93,80	4,00	1,10	1,95	0,7	0,4	92
531/85	92,54	4,61	1,35	1,67	0,3	1,2	69

Tableau 15 - Caractéristiques des brais 243/81 et 531/85

Ces brais ayant fait l'objet d'une première étude (5), nous rapportons nos résultats en rappelant, de façon comparative, ceux précédemment obtenus.

2.1. Comparaison des fractions TI obtenues par la méthode SIGRI

La méthode SIGRI a été utilisée pour l'obtention des Toluène insolubles aussi bien au laboratoire (5) qu'à Vendin. L'annexe (1) précise les légères différences de protocoles dans les deux cas, la plus importante portant sur la granulométrie obtenue après broyage des brais : au laboratoire $< 0,250$ m/m, à Vendin $< 0,360$ m/m.

Nous avons rassemblé dans le tableau 16 les caractéristiques des TI obtenus.

Les rendements ainsi que les analyses centésimales sont repérés par le chiffre 1 pour les valeurs précédemment obtenues (5) et par le chiffre 2 pour celles résultant de notre étude.

Brai 243/81		Brai 531/85	
TI-1 %	36,7	TI-1 %	30,5
TI-2 %	37,9	TI-2 %	29,7
% C1	95,23	C2	94,60
% H1	2,79	H2	3,04
C/H	2,84	C/H	2,59
		%C1	92,85
		C2	93,60
		H1	3,80
		H2	3,92
		C/H	2,04
		C/H	1,99

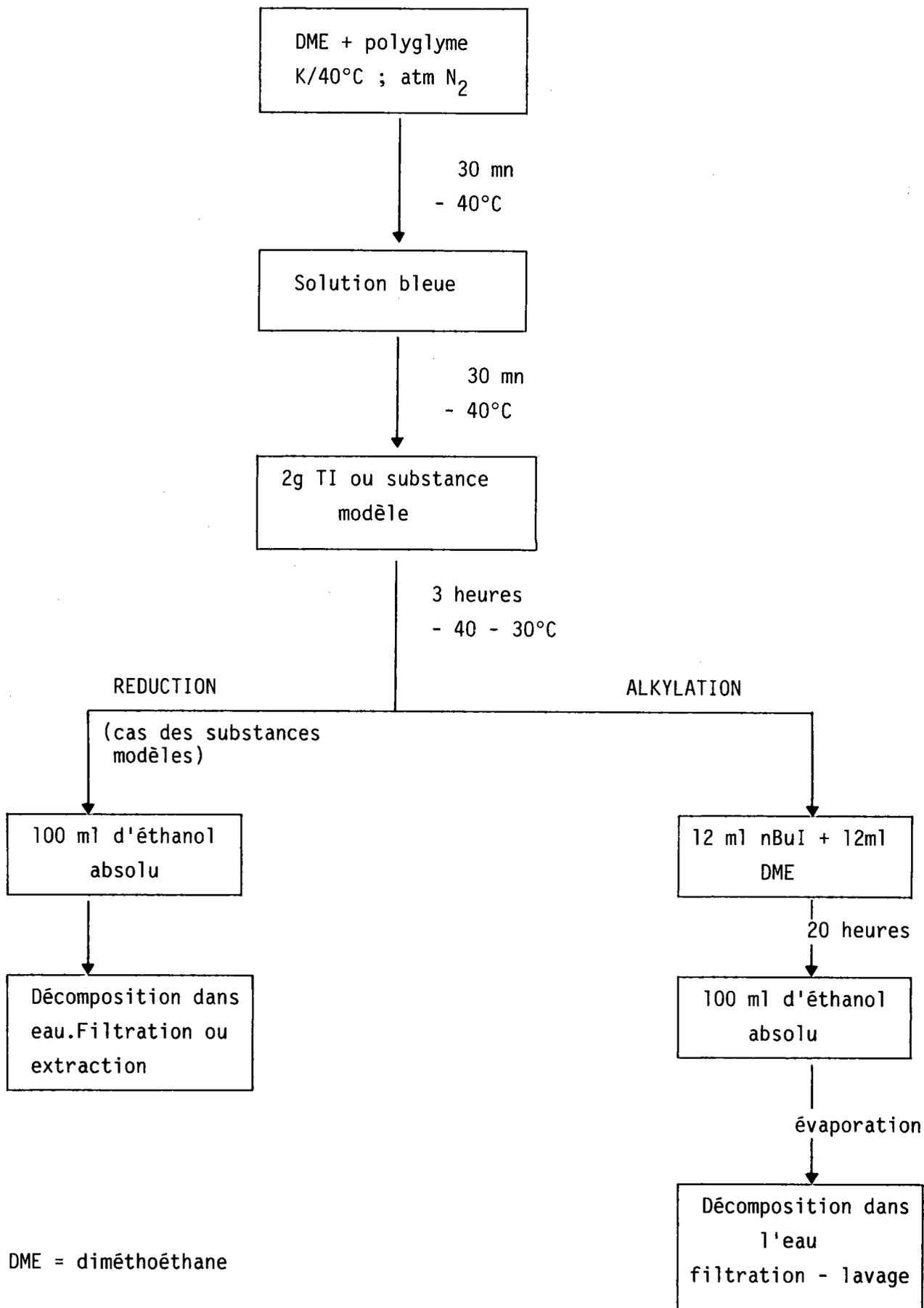
Tableau 16 : Caractéristiques des TI des brais 243/81 - 531/85

Au niveau des % TI, les résultats sont dans l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales.

L'augmentation du % TI-2, dans le cas de l'échantillon de brai 243/81, peut être due à la granulométrie du brai soumis à l'extraction (0,360 mm contre 0,250 mm dans le brai TI-1) = une granulométrie plus grossière peut conduire à une moins bonne solubilisation des TS d'où la présence d'environ 3,2 % de TS dans la fraction TI-2 ce qui rend compte de la diminution du rapport C/H (2,59 contre 2,84).

2.2. L'alkylation réductrice a été conduite dans les conditions de l'Annexe 2 selon le schéma général reporté planche 7

Les fractions alkylées sont soumis à une nouvelle extraction selon SIGRI de façon à déterminer les nouvelles fractions TS (TI-~~AR~~-TS) et TI (TI-~~AR~~-TI).



DME = diméthoéthane

De façon à tester la fiabilité de la méthode de solubilisation par alkylation réductrice nous avons reporté dans les tableaux 17a et 17b les bilans de nos essais effectués sur les fractions TI des brais 243/81 et 531/85, à savoir :

- colonne TI- $\text{\textcircled{AR}}$ = masse de fraction alkylée totale obtenue à partir de 2 g de TI (3 essais)
- colonne TI- $\text{\textcircled{AR}}$ -TI (g) - masse de fraction TI obtenue après AR par extraction au toluène (méthode SIGRI) de 2g de fraction TI-AR
- colonne TI- $\text{\textcircled{AR}}$ -TS = le % de la fraction TI initiale solubilisée par alkylation, obtenue par différence à partir de la fraction TI- $\text{\textcircled{AR}}$ -TI ramenée à 100g de TI initial.

Essai	TI(g)	TI- $\text{\textcircled{AR}}$ (g)	Essai	TI- $\text{\textcircled{AR}}$ -TI (g)	TI- $\text{\textcircled{AR}}$ -TS (%)
1	2	2,88	1	0,35	
2	2	3,03	2	0,35	
3	2	2,88	3	0,36	
\bar{M}	2	2,9	M	0,35	74,63

Tableau 17a : résultats de l'alkylation réductrice sur le brai 243/81.

Essai	TI (g)	TI- $\text{\textcircled{AR}}$ (g)	Essai	TI- $\text{\textcircled{AR}}$ -TI (g)	TI- $\text{\textcircled{AR}}$ -TS (%)
1	2	3,11	1	0,10	
2	2	3,00	2	0,10	
3	2	3,00	3	0,10	
\bar{M}		3,40		0,10	92,4

Tableau 17b : résultats de l'alkylation réductrice sur le brai 531/85

Nous constatons au vu de ces résultats que :

- sur le plan pondéral, la répétabilité des essais tant d'AR que d'extraction est très satisfaisante

- que la solubilisation est beaucoup plus importante sur le brai 531/85 (92,4%) que sur le brai 243/81 (74,6%) ce qui est logique puisque ce dernier ayant subi un traitement thermique doit présenter moins de sites disponibles pour l'alkylation.

Le tableau 18 permet une comparaison entre nos résultats et ceux obtenus précédemment (5), tant sur le plan des % que sur celui des analyses centésimales.

Brai 243/81		Brai 531/85	
(TI-AR-TS) - 1 74,8%		(TI-AR-TS) - 1 93,3 %	
(TI-AR-TS) -2 74,6%		(TI-AR-TS) -2 92,4%	
% C1 88,8	C2 88,04 (88,66)	% C1 87,62	C2 87,50 (88,06)
H1 7,14	H2 7,30 (7,37)	H1 6,59	H2 8,42 (8,80)
C/H 1,04	C/H 1,00 (1,01)	C/H 1,11	C/H 0,87 (0,83)
Masses Molaires (VPO) Mn		Masses Molaires (Mn VPO)	
$\overline{Mn-1}$ 1450±110 (toluène)		$\overline{Mn-1}$ 1730±80 (toluène)	
$\overline{Mn-2}$ 1270±100 (pyridine)		$\overline{Mn-2}$ 950±60 (pyridine)	

Tableau 18 - Comparaison des deux essais d'alkylation selon (5) et notre étude.

les chiffres () correspondent à la moyenne d'une autre série de 3 déterminations C et H.

On constate à nouveau l'excellente concordance des bilans pondéraux. Il en est de même pour les analyses centésimales correspondant au brai 243/81. Par contre une différence est constatée au niveau des analyses centésimales du brai 531/85 avec un rapport C/H variant de 1,11 (5) à 0,87 (notre étude). Nous verrons plus loin que ceci est en rapport avec un degré d'alkylation plus poussée dans notre essai.

2.3. Détermination du nombre de groupements butyles introduits par

(AR)

Le nombre de butyles (nBu) fixés par 100g de fraction de départ (TI) peut être déterminé (5) :

- à partir de la différence de masse entre la fraction de départ et la fraction alkylée
- par RMN 13C
- par la variation des teneurs en C et H des différentes fractions avant et après alkylation
- par dosage des groupements CH₃ par spectroscopie IR (moyennant l'hypothèse que tous les CH₃ proviennent du groupement butyle).

La méthode basée sur les résultats des analyses élémentaires (%C et %H) est tributaire de l'exactitude de ces analyses, une légère erreur pouvant, du fait des calculs, se traduire par une importante variation de résultats finals (cf 5). Or la difficulté d'analyse des produits lourds ex-charbon ou ex-pétrole est bien connue.

L'une des causes majeures de variation réside dans l'hétérogénéité des échantillons. C'est pourquoi la tendance actuelle est d'opérer sur des prises d'essais plus importantes que celles usuellement utilisées en microanalyse classique.

Pour illustrer ce point nous donnons ci-après les résultats d'analyses C et H réalisées sur l'échantillon TI-(AR)-TS (brai 531/85), avant et après broyage fin au mortier en agathe.

	C%	%H
Avant broyage	85,91	9,12
	91,85	7,98
	94,04	8,27
Après broyage	87,91	8,30
	87,32	8,30
	87,26	8,66

La méthode basée sur la spectroscopie IR introduit l'hypothèse de l'absence de groupement méthyle sur l'échantillon à alkyler. Pour ces raisons, nous avons retenu les deux premières méthodes dont nous rappelons le principe:

a) détermination de nBu par la différence de masse entre les fractions de départ et les fractions alkylées.

De façon à faciliter la compréhension du mode de calcul, le diagramme présenté fig.11 schématise le fractionnement opéré sur les fractions alkylées :

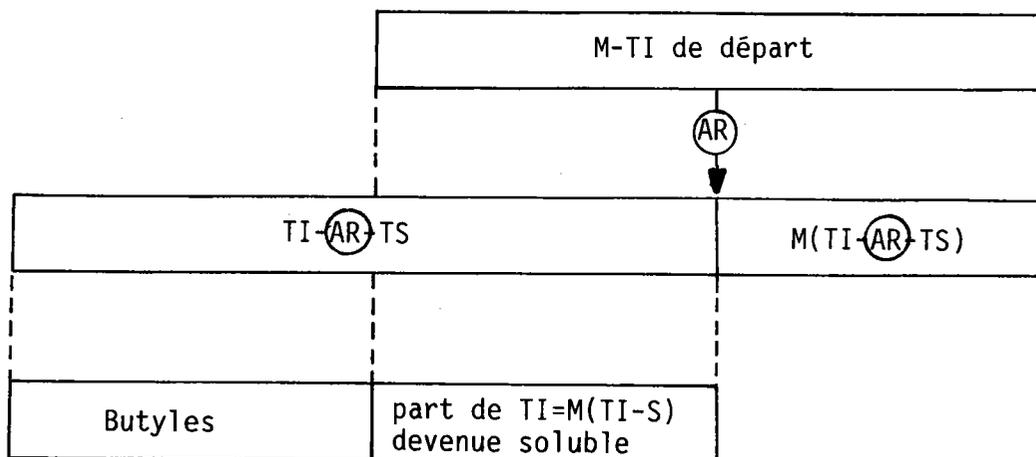


Fig. 11 : Schéma du fractionnement après (AR)

Le calcul est basé sur l'hypothèse que la partie TI insoluble après l'alkylation : TI-(AR)-TI, n'a pas fixé de groupements butyles.

D'autre part on notera que C4H9=57. Donc une augmentation de masse de 57 correspond à la fixation d'un groupement butyle.

Le nombre de butyles fixés par 100g de produit solubilisé est donné par la relation suivante :

$$nBu = \frac{M(Bu) \times 100}{57 \cdot M(TI-S)}$$

M(Bu) = masse de Bu = M-TI (AR) - MTI

M-(TI-S) = masse de TI solubilisée.

Le diagramme montre que :

$$M(\text{TI-S}) = M(\text{TI}) - M(\text{TI-AR-TI})$$

Compte tenu de ces données et en nous reportant aux tableaux 17a et 17b nous pouvons dresser le tableau 19 :

Brai 243/81	Brai 531/85
M(TI)=1g	2g
M(TI-AR-TI)=0,51g	0,15g
M(TIS)=1,49g	1,85g
M(Bu)=0,9g	1,04g
nBu=1,06	nBu=0,98
nBu(1)=0,99	n(Bu)(1)=0,78

Tableau 19 : Détermination de nBu à partir de la variation de masse par alkylation

b) Détermination de nBu à partir des spectres de RMN 13C

L'exploitation des spectres de RMN 13C sur les fractions solubles

TI-AR-TS permet de relever l'intégration des types de carbones suivants :

I.CA. = carbones aromatiques (110-160 ppm)

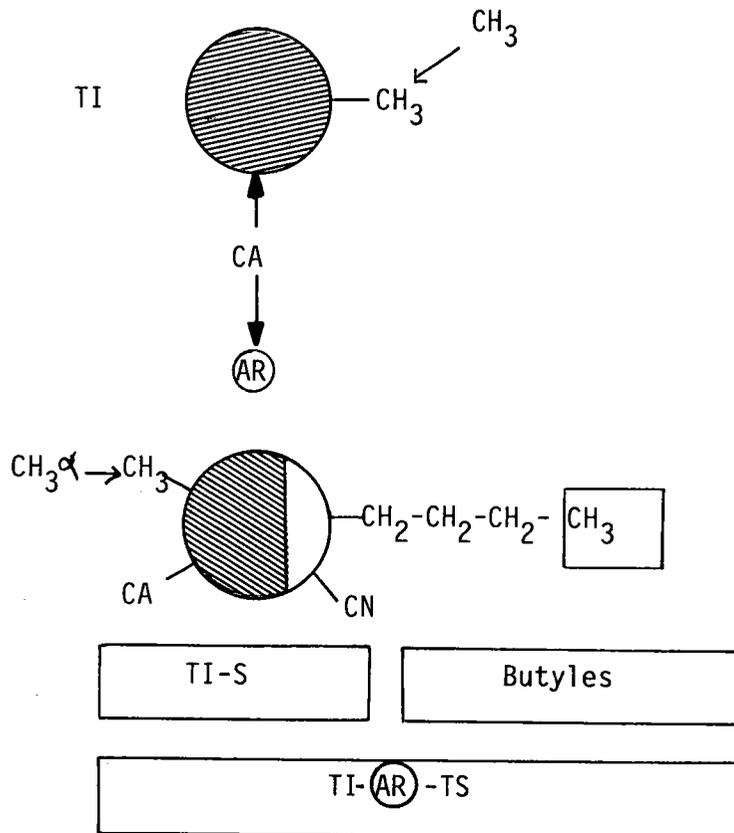
I.CS. = carbones saturés (15 à 70 ppm)

I.CH3 = groupements méthyles

apportés par le radical

butyle (10 à 15ppm)

Nous avons schématisé fig.12 la répartition des différents types de carbones dans les fractions TI de départ et TI-(AR)-TS-



Avant alkylation, on ne trouve à priori que des carbones aromatiques CA et éventuellement des CH₃ .

Après alkylation = les carbones appartenant à la partie TI-S (c'est-à-dire la fraction de TI initiale rendue soluble) sont

les carbones aromatiques : CA'

les carbones naphthéniques : CN

les carbones : CH₃_α

il est à remarquer que les carbones naphthéniques préexistaient dans le TI initial sous forme CA (CA = CA' + CN).

On relève donc sur le spectre :

- I CA'

- I CS = I (CN=CH₂_{α,β,γ}) + ICH₃ δ + ICH₃ α

- I CH₃ δ

I CN + I CH₃ α = ICS - I CH₂ α,β,γ - ICH₃ δ

en remarquant que I-CH₂ α,β,γ = 3 ICH₃ δ, on constate qu'on dispose de tous les éléments pour évaluer le nombre de carbone appartenant à la fraction :

$$TI-S = I (CA + CN + CH_3 \alpha)$$

l'intégration ICH₃ δ correspondant à la partie butyle.

D'où l'expression donnant nBu pour 100g de TI alkylé =

$$nBu = \frac{I_{CH_3} \delta}{I_{(CA+CN+CH_3\alpha)}} \times \frac{100}{mC}$$

mC correspond à la masse d'échantillon que représente un carbone sur le spectre. Cette grandeur est déterminée à partir de la teneur en C et H de la fraction de départ (TI) (cf tableau 16).

Ex. : brai 243/81

% C2 = 94,60 → nombre de C = 7,88

H2 = 3,04 nombre de H = 3,04

pour 1 carbone on a 0,385 H

d'où 1 carbone représente sur le spectre une masse de 12,385g.

Dans notre travail, les spectres de RMN 13C ont été déterminés par le Centre de recherche Lorrain de CdF Chimie sur BRUKER AC 200 (Annexe 6). L'exploitation des spectres 13C faite dans les conditions ci-dessus a donné les résultats du tableau 20.

Brai 243/81	Brai 531/85
nBu-1 0,76 (5)	nBu-1 0,68 (5)
nBu-2 0,86	nBu-2 0,85

Tableau 20 : nBu pour 100g de TI déterminés par RMN 13C

Nous avons porté tableau 21 l'ensemble des résultats correspondants à la détermination des nBu/100g de TI ou pour 100 atomes de C de TI.

nBu/100g TI

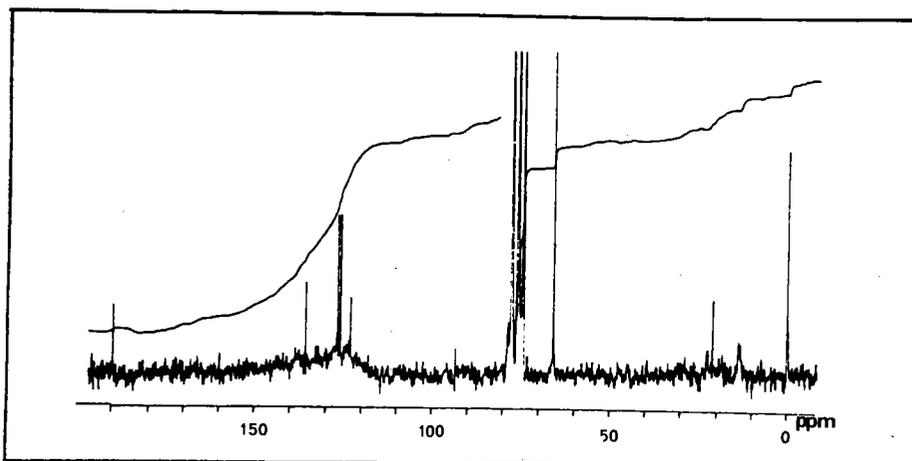
Brai	Différence de masse	RMN 13C
243/81	0,99(5)-1,06(cette étude)	0,76(5)-0,86(cette étude)
531/85	0,78(5)-0,98(cette étude)	0,68(5)-0,85(cette étude)
nBu/100 atomes C de TI		
243/81	12,5(5)-13,4(cette étude)	9,6(5)-10,9(cette étude)
531/85	10,0(5)-12,5(cette étude)	8,8(5)-10,8(cette étude)

Tableau 21 : nBu par 100g de TI ou pour 100 atomes de carbone de TI, déterminés par variation de masse et RMN 13C.

Les spectres de RMN 1H et 13C des fractions TI-~~AR~~TS des brais 243/81 et 531/85 sont donnés dans les planches 8 et 9.

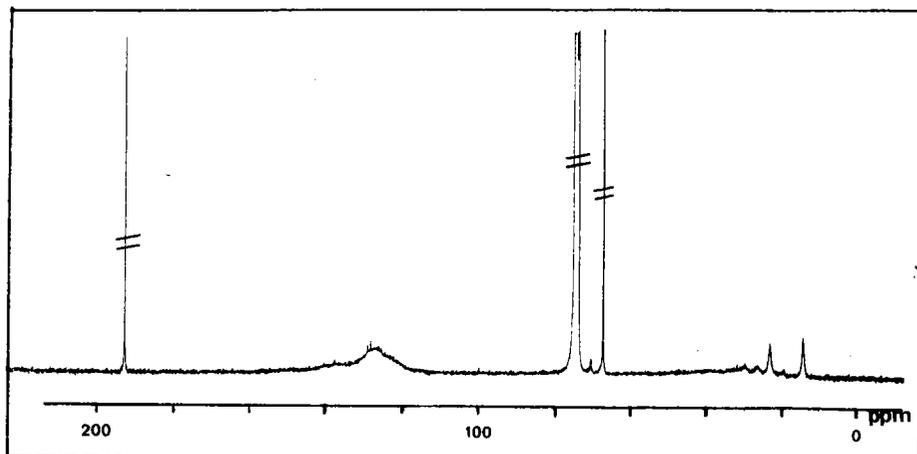
Ils ont été déterminés dans les conditions précisées en Annexe 3.

Dans chaque cas nous avons reporté les spectres des fractions similaires préparées par C. RISCHNER (5).

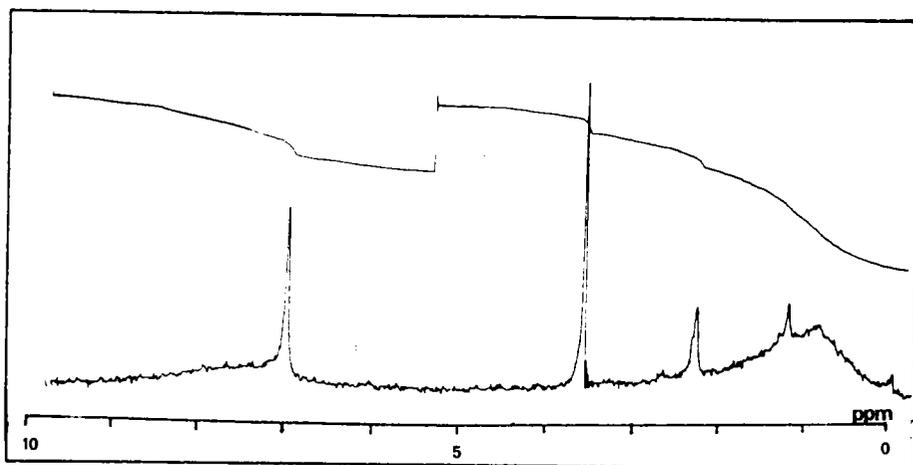


TI-(AR)-TS 531/85
cf (5)

RMN 13C

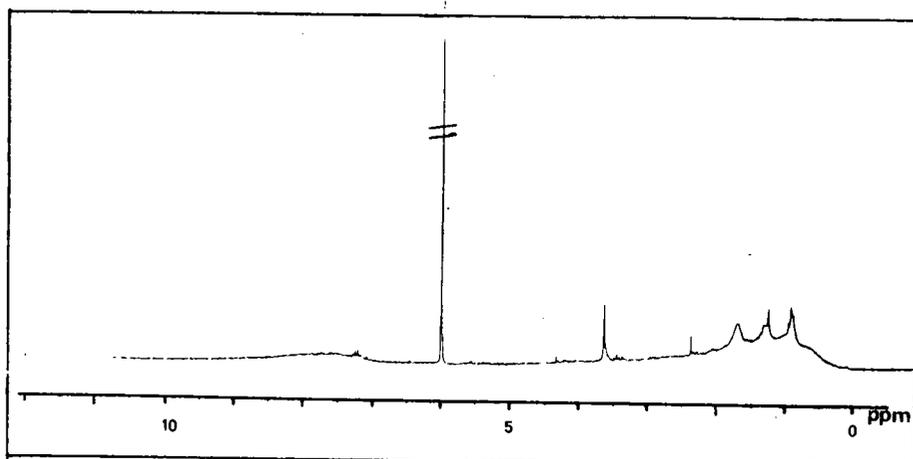


531/85

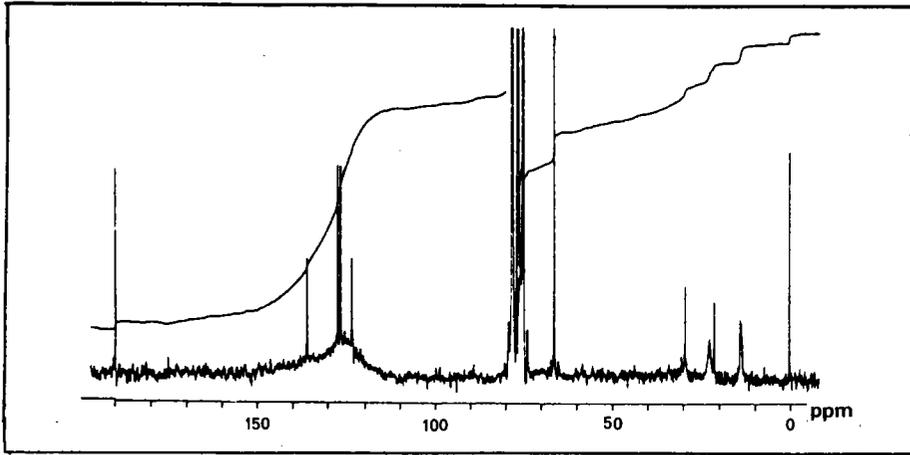


TI-(AR)-TS 531/85
cf (5)

RMN 1H

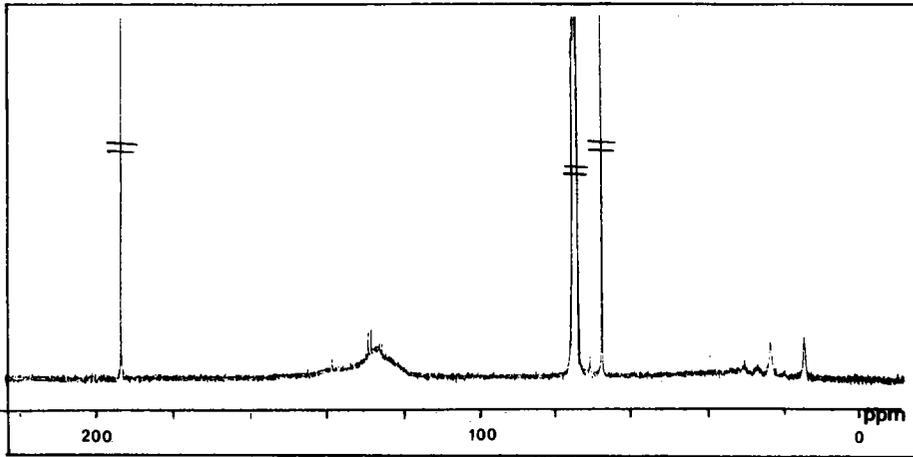


531/85

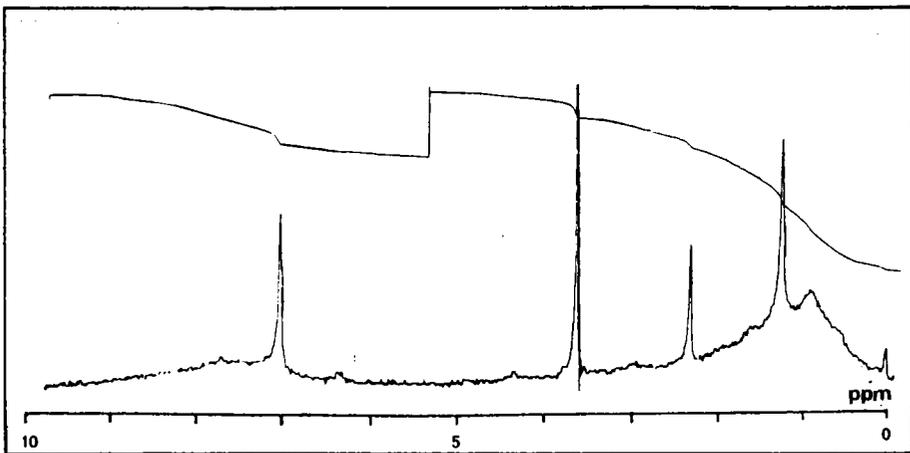


TI-(AR)-TS 243/81
cf (5)

RMN 13C

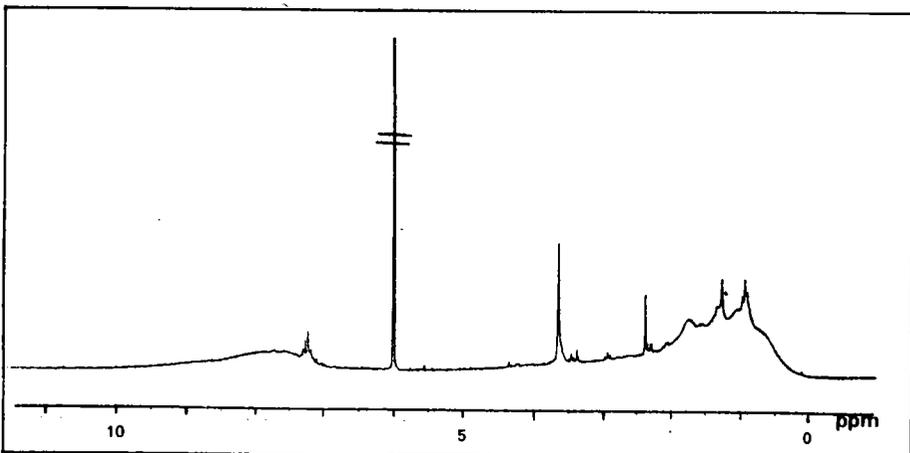


243/81



TI-(AR)-TS 243/81
cf (5)

RMN 1H



243/81

3. Alkylation réductrice AR sur les fractions TI préparées à partir du brai 14060 avant (A) et après maturation (B).

Rappelons que l'intérêt de notre démarche est de disposer ici d'un brai de même origine 14060(M), avant (A) et après (B) maturation. La comparaison entre ces deux échantillons est donc plus rationnelle que cette entre les deux brais précédents d'origines différentes.

A partir des brais A et B nous avons préparé les fractions Toluène insoluble selon la méthode Sigri (Annexe 1) (cf Tableau 22).

Essais	Brai 14060-A			Essais	Brai 14060-B		
	%TI	%TS	%QI*		%TI	%TS	%QI*
1	18,8	81,2		1	36,1	64,9	
2	19,2	80,2		2	35,3	64,7	
3	19,3	80,7		3	36,8	63,2	
\bar{M}	19,1	80,9	5,7	\bar{M}	35,7	64,3	8,9
	%C 92,11	%H 4,06	C/H=1,89		C% 94,05	%H 3,06	C/H2,56

Tableau 22 : Préparation des TI à partir des brais A et B (10g) par application de la méthode SIGRI.

Les QI ont été déterminés par le Centre de Recherche Lorrain CdF Chimie de MARIENAU.

Détermination du nombre de groupements butyles introduits par AR

a) détermination de n-Bu à partir de la variation de masse (ΔM) par alkylation (cf tableau 19) (nBu/100g échantillon).

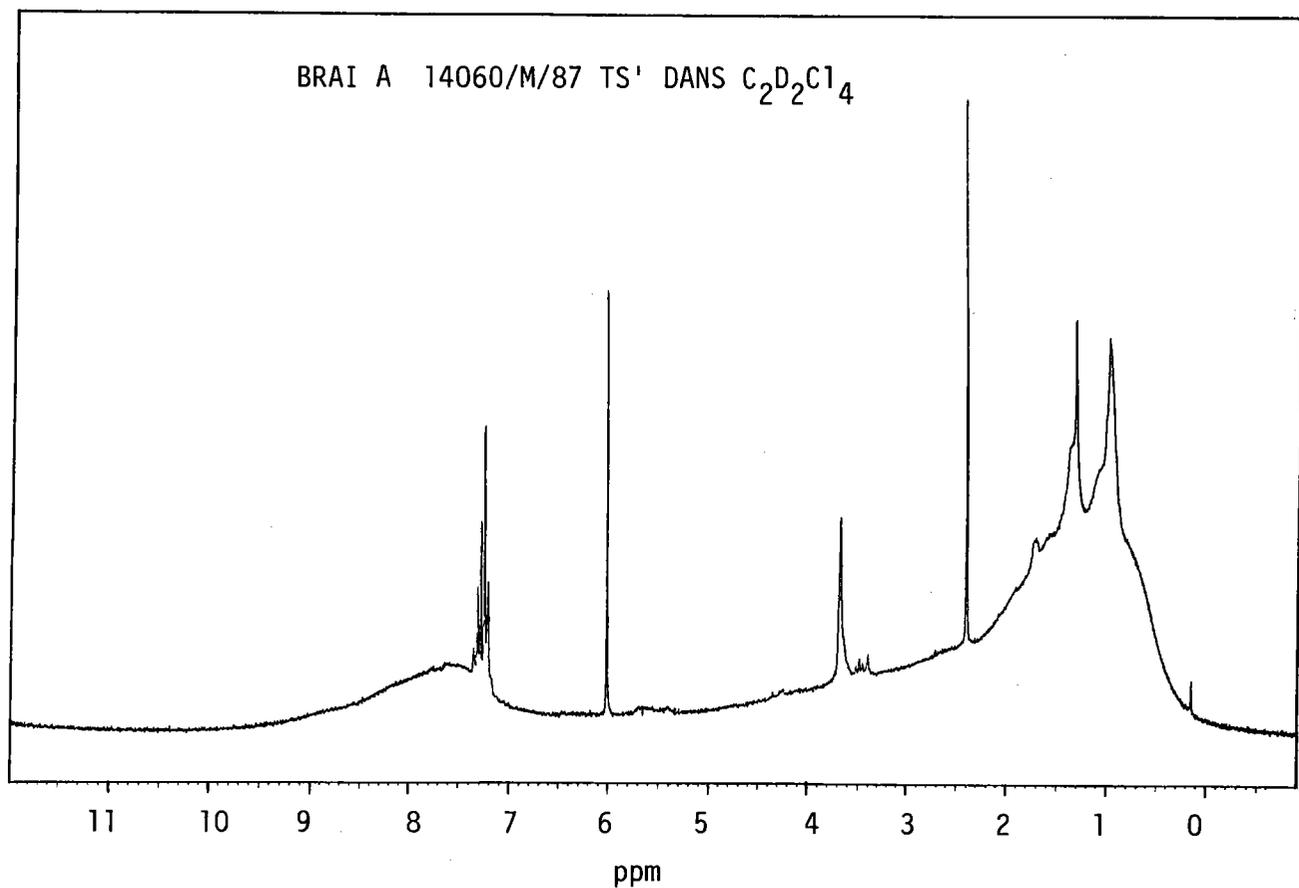
	Brai A	Brai B
M(TI)	2g	2g
M(TI- AR -TI)	0,40	0,57
M(TI-S)	1,60	1,43
M-Bu	0,95	0,83
nBu/100g (ΔM)	1,04	1,02
nBu/100 atomes C	12,88	12,8
nBu/100g (RMN ^{13}C)	0,86	1,03
nBu/100 atomes C	10,6	12,9

Tableau 25 : Détermination de nBu par variation de masse par alkylation et par RMN ^{13}C .

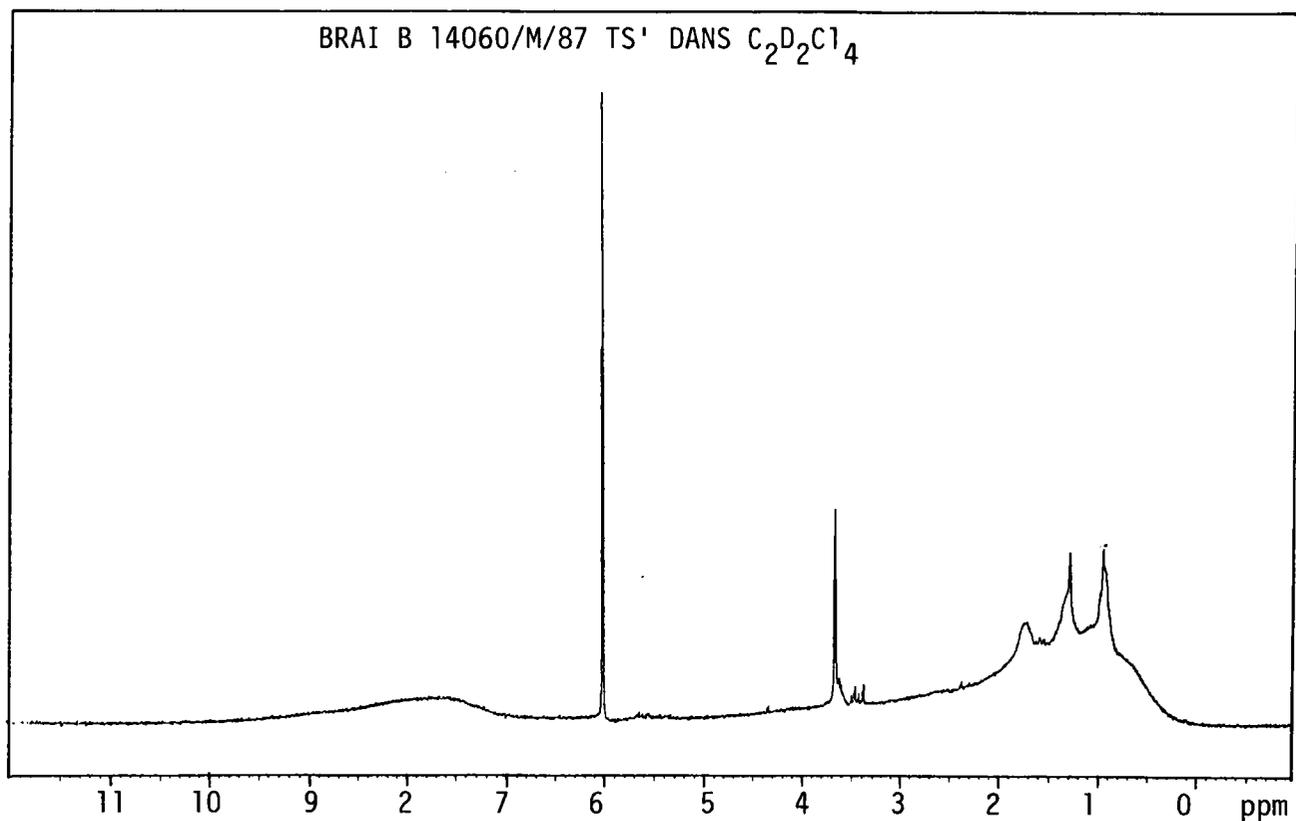
b) Détermination de nBu par RMN ^{13}C

Les valeurs ont été déterminées par le Centre de Recherche de CdF Chimie de MARIENAU.

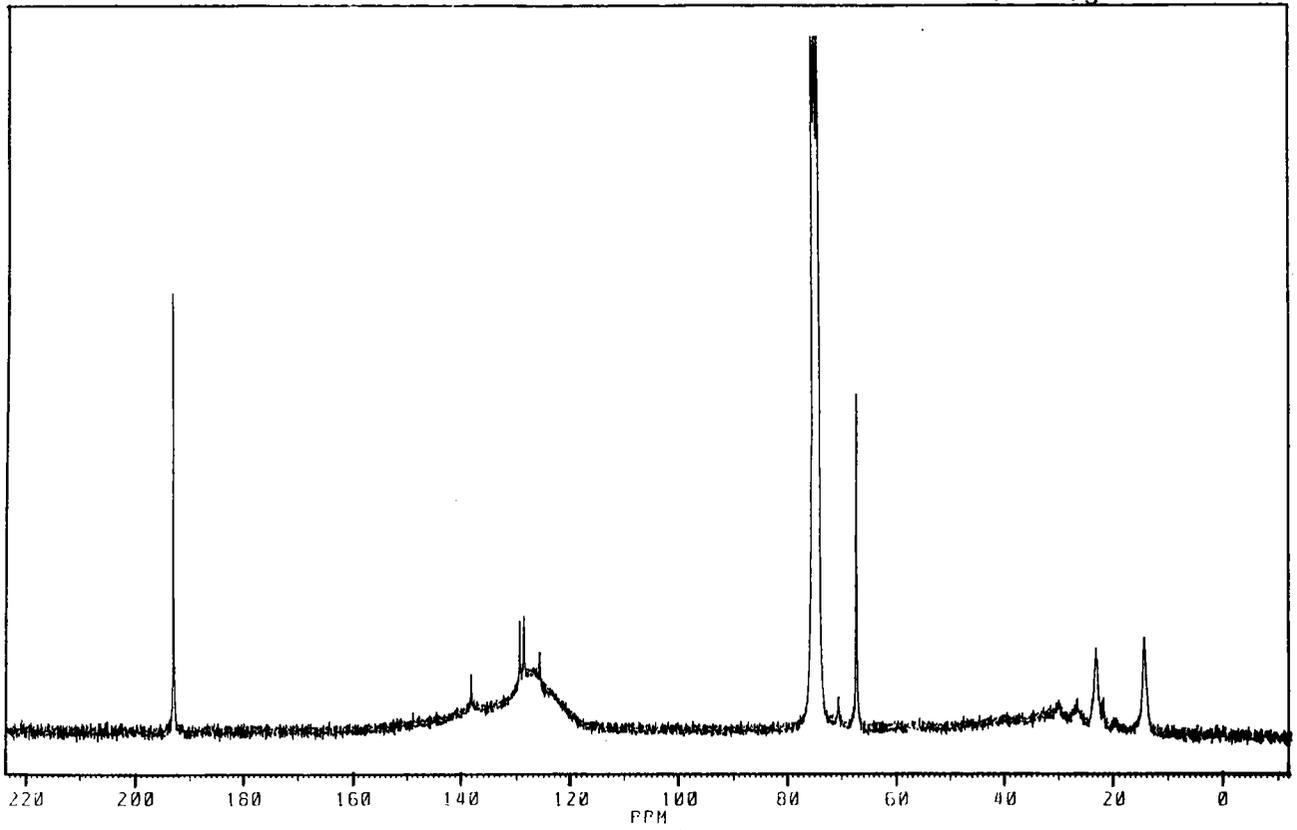
Les spectres de RMN 1H et ^{13}C des fractions TI-~~AR~~-TS des deux échantillons A et B du brai 14060 (M) sont données dans la planche 10 et 11.



SPECTRES RMN 1H DES FRACTIONS TI-~~AR~~-TS DES
BRAIS 14060 A et B



BRAI 14060/M/87 (A) TS' DANS $C_2D_2Cl_4 + CS_2 + DIOXANNE$
+ $Fe (AcAc)_3$



BRAI 14040/M/87 (B) TS' DANS $C_2D_2Cl_4 + CS_2 + DIOXANNE +$
 $Fe(AcAc)_3$

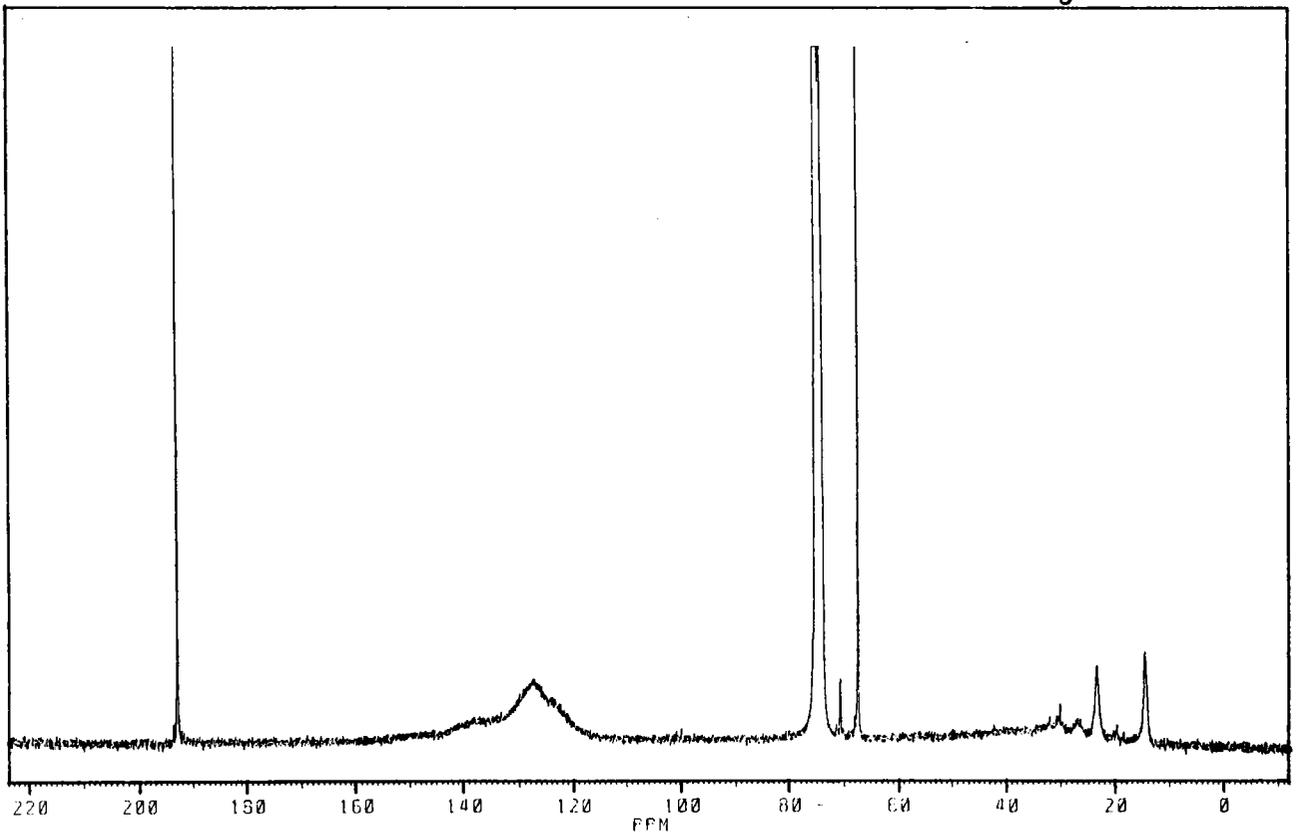


Planche 11a : SPECTRES RMN ^{13}C DES BRAIS A et B

CONCLUSION

Les résultats que nous venons de présenter nous conduisent aux conclusions ci-après que nous classerons :

- a) sur le plan des méthodes
- b) sur celui de l'interprétation du mécanisme de la réaction d'alkylation dans les conditions utilisées.

a) sur le plan des méthodes

Nous constatons la bonne reproductibilité de l'extraction selon la méthode SIGRI mise en oeuvre sur les mêmes échantillons dans des laboratoires différents - ou notera cependant l'importance de la granulométrie de l'échantillon.

En ce qui concerne l'alkylation réductrice les résultats sont également très concordants en ce qui concerne les bilans massiques. Des différences peuvent intervenir sur les analyses centésimales des échantillons TI-**AR**-TS, différences qui se manifestent au niveau du rapport C/H (cf brai 531/85 0,87 contre 1,11 précédemment obtenu (5)). Ceci peut s'interpréter soit par une alkylation plus poussée dans le premier cas soit par une modification du mécanisme (voir ci-après) conduisant à une alkylation non réductrice.

En ce qui concerne les analyses centésimales, nous avons signalé l'importance de l'hétérogénéité de l'échantillon et de l'intérêt qu'il y aurait à choisir une méthode permettant une prise d'échantillon plus élevée.

De plus, et cela est mis en évidence sur quelques spectres de RMN, il est souvent très difficile d'éliminer les dernières traces de toluène.

b) sur le plan de l'interprétation des résultats de l'alkylation réductrice

Notons tout d'abord qu'au niveau des % de toluène insolubles, les différences observées entre les brais maturés et les brais bruts confirment ce qui était attendu : la maturation entraîne une condensation des structures aromatiques avec perte d'hydrogène (d'où une augmentation du rapport C/H avec la maturation : de 1,89 (brai A), 2,56 (brai B), la différence étant du même ordre pour les brais 531/85 (non maturé, et 243/81, (après maturation), (C/H de 1,99 à 2,59) bien que dans ce cas la comparaison soit moins justifiée puisqu'il ne s'agit pas à l'origine des mêmes brais.

Les résultats de l'alkylation réductrice peuvent s'évaluer selon différents critères.

- par le % total de brai solubilisé après AR

Nos résultats sont remarquablement cohérents avec ceux précédemment obtenus (243/81 90,4% contre 90,8% (5)
531/85 97,9% contre 98% (5)

De même en ce qui concerne le brai 14060 (M) : le brai non mûré A a été solubilisé à 96,2% contre 89,9% pour le brai B initial.

Ces valeurs sont pratiquement identiques aux précédentes et montrent l'efficacité de la méthode pour ce qui est de la solubilisation recherchée.

Il est logique de trouver une moins bonne solubilisation dans le cas des brais ayant subi un traitement thermique compte tenu de leur plus grande teneur en QI (5,7% dans le brai A contre 8,9 % dans le brai B). D'après les résultats de l'alkylation réductrice obtenus par C. RISCHNER à propos des fractions QI on peut démontrer aisément que la partie non solubilisée au cours de l'AR des TI correspond exactement à la fraction des QI non solubilisées par la réaction (soit 9% dans le cas du brai 243/81 et 1,2 % dans le cas du brai 531/85).

- par le nombre de groupements butyles fixés, rapportés soit à 100g de fraction TI de départ, soit à 100 atomes de C de cette même fraction.

Ici encore les résultats sont cohérents. Ils ont été résumés dans les tableaux 15 et 19.

Notons les différences relevées entre les deux méthodes utilisées pour évaluer nBu (variation de masse ΔM et RMN ^{13}C), la méthode par RMN conduisant, pour un même brai, à des valeurs systématiquement plus faibles.

Quant au taux de butylation, C. RISCHNER avait déjà attiré l'attention sur le fait que quelle que soit la fraction alkylée (TS, TI, QI) 100g de chaque fraction fixaient toujours à peu près le même nombre de butyles (~ 1 Bu). Nous retrouvons cette constatation puisque les valeurs oscillent autour $0,93 \pm 0,2$ groupements butyles pour 100g de fraction TI alkylée (moyenne calculée à partir de l'ensemble des résultats disponibles quel que soit le brai).

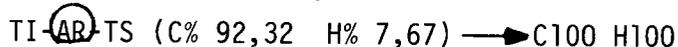
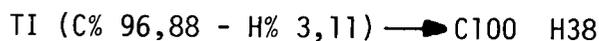
On peut donc conclure à une incorporation
moyenne de 1 Bu pour 100 g de TI

- Nous pouvons cependant aller plus avant dans l'exploitation des résultats en essayant de les corrélés aux mécanismes proposés, pour l'alkylation réductrice (cf. p.99).

Nous avons essayé de mettre en évidence le d° d'hydrogénation lié à l'alkylation réductrice selon le calcul suivant, explicité à partir du brai 243/81 et appliqué également aux trois autres cas.

Notre calcul fait intervenir les analyses centésimales des fractions TI et TI-~~AR~~-TS (normalisées à 100 faisant ainsi abstraction des hétéroatomes), ainsi que les valeurs de nBu/100 atomes de C, déterminées soit par variation de masse (ΔM), soit par RMN 13C.

Pour chaque fraction TI et TI-~~AR~~-TS l'analyse centésimale permet d'établir une "formule brute" donnant l'évaluation du nombre d'atomes d'hydrogènes pour 100 atomes de carbones.



nBu/100C (ΔM) = 13,4

nBu/100C (RMN 13C) = 10,9

En admettant la fixation de 13,4 Bu à la fraction TI (sans ajout d'hydrogène) on aurait C100 + 4x13,6 H38+120,6 = C154 H158, soit ramené à 100 atome C \rightarrow C100 H100.

On constate donc une formule moyennée à 100C identique à celle obtenue expérimentalement à partir de la fraction TI-~~AR~~-TS, cela nous permet de conclure à une alkylation sans réduction.

Le même raisonnement appliqué aux autres échantillons conduit au tableau suivant :

Tableau 26

	Brais non maturés	H	Brais maturés	ΔH
	531/85*		243/81	
TI	C100 H50		C100 H38	
TI- AR -TS exp.	C100 H120		C100 H100	
TI- AR -TS	C100 H108	12	C100 H100	0
calculé d'après nBU (ΔM et RMN 13C)	C100 H103	17	C100 H94	6
	A	H	B	ΔH
TI	C100 52		C100 H39	
TI- AR -TS exp.	C100 H120		C100 H97	
TI- AR -TS	C100 H111	9	C100 H102	5
calculé d'après nBU (ΔM et RMN 13C)	C100 H108	12	C100 H102	5

*le calcul effectué sur l'échantillon alkylé (cf 5) montre que dans ce cas $\Delta H=0$ avec TI-~~AR~~-TS exp. = C100 H90 TI-~~AR~~-TS calc. C100 H38

Une différence apparaît alors nettement entre les brais maturés et non maturés : l'incorporation d'atomes d'hydrogène pour 100 atomes de carbones, suite à l'alkylation réductrice, est de l'ordre de 10,5 à 14,5 atomes dans le cas d'un brai non mûré alors qu'elle n'est que de 3 à 5 dans le cas d'un brai mûré.

Il semblerait donc que dans le cas d'un brai non mûré l'alkylation réductrice se soit effectivement réalisée avec incorporation pour 100 at de C de 12 atomes d'hydrogène en moyenne et de 12 radicaux Bu. Ceci correspondrait à l'obtention de structures dihydro mono butylées (dans l'hypothèse où l'alkylation réductrice ne soit compétitive ni d'une simple réduction ni d'une simple alkylation).

Par contre dans le cas des brais mûrés, si l'incorporation de nBu est toujours de l'ordre de 12 radicaux par 100 atomes C, la fixation d'hydrogène est pratiquement nulle ce qui conduit exclusivement à un mécanisme d'alkylation non réductrice.

Rappelons que ce dernier intervient généralement lors du traitement du charbon (ou de substances modèles) par un halogénures d'alkyle en présence d'amidure de sodium dans NH₃, Et₂O. Dans ces conditions les protons les plus acides sont éliminés et les carbones porteurs sont sites d'alkylation.

Si la présence de dérivés alkylés non réduits a été souvent citée lors de l'alkylation réductrice de substances modèles (5) (82) aucune explication n'a été fournie quant à leur formation.

Nous ajouterons encore deux remarques :

- Les différences de C/H signalées entre les deux échantillons TI-~~AR~~-TS ex. brai 531/85 (0,87 dans notre cas contre 1,11 (5)) se trouvent confirmées par notre calcul : la première alkylation précédente(5) n'a conduit à aucune incorporation d'hydrogène, alors qu'elle s'est effectuée avec incorporation de 12 à 17 atomes pour 100 atomes de carbone dans notre cas, ce qui entraîne nécessairement une diminution du rapport C/H

- Rappelons que HAINEL avait trouvé pour un charbon une incorporation de 13 at. H pour 100 C donc du même ordre de grandeur que celle proposée pour nos brais (75).

L'étude que nous allons présenter dans la dernière partie de ce Mémoire réalisée sur substances modèles, confirmera l'importance de cette réaction d'alkylation non réductrice.

Il semble donc que la structure de l'échantillon par sa plus ou moins grande compacité (cas des brais après traitement thermique) soit un facteur important.

ETUDE SUR SUBSTANCES MODELES

Réduction sans alkylation - Alkylation réductrice

INTRODUCTION

La structure d'un brai peut être schématisée comme étant constituée principalement d'un squelette aromatique polycyclique condensé avec quelques motifs de composés hétéroatomiques azotés (type carbazole, acridine) sulfurés (type dibenzothiophène) et oxygénés - soit hétérocycliques soit polycycliques hydroxylés (type hydroxy phénanthrène).

Lors de l'alkylation réductrice des brais notre attention s'est principalement portée sur le bilan global de la réaction, analysée en termes de % de fraction solubilisée et en nombre de radicaux butyles fixés. Si nous avons envisagé deux possibilités de mécanismes, d'alkylation, avec ou sans réduction, aucun essai portant sur la détermination des sites d'alkylation n'a pu être tenté dans le cadre de cette étude.

Il faut tenir compte que le manque de volatilité des échantillons rend difficile l'utilisation des performances de la spectrométrie de masse.

Par contre la RMN du solide ^{13}C doit permettre d'obtenir des indications intéressantes. Rappelons à ce propos la récente étude de A.M. VASSALO (73) qui a considéré l'alkylation réductrice (K, naphthalène comme agent de transfert d'électron, THF) avec l'iodure de butyle marqué au ^{13}C sur le carbone en α de l'halogène. L'échantillon étudié étant un charbon bitumineux Australien. Après alkylation la partie insoluble dans le THF a été étudiée par RMN ^{13}C du solide.

L'auteur a ainsi pu montrer que le groupement butyle était incorporé dans les structures suivantes :

- éthers - O - CH_2^* -(CH_2)₂- CH_3 (résonance à 72 ppm)
- aromatiques alkylés
- hydroaromatiques alkylés \longrightarrow résonance à 39 ppm

Ce dernier type de résonance est en effet rencontrée dans le butyl benzène (CH_2 en α) et dans le cyclohexyl butane (CH_2 en α).

De plus par l'analyse des temps de relaxation (temps de déphasage dipolaire T_{DD} 0,5) il a été possible d'attribuer la bande à 15 ppm au CH_3 du groupement butyle.

Une autre conclusion moins évidente de ce travail est la suivante :

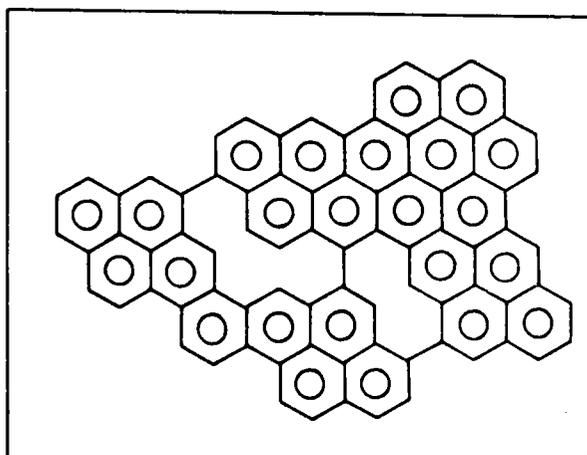
les valeurs de $T_{DD} 0,5$ des carbones aromatiques étant sensiblement les mêmes pour le charbon initial et le produit alkylé, ceci indiquerait qu'il y a peu de changement dans le d° de protonation global des cycles aromatiques. Donc s'il y a alkylation aromatique elle devrait affecter des sites primitivement non protonés ?

En envisageant cette analyse sur un plan quantitatif la possibilité d'identifier de façon sélective le CH_3 du radical butyle conduit à un moyen de déterminer le nombre de Bu(nBu) directement sur un échantillon même insoluble. Nous avons déjà signalé (p. 62) qu'une telle étude était en cours sur nos fractions TI-(AR)-TS.

Notons enfin qu'un aperçu de la structure moyenne de différentes fractions issues des brais 243/81 et 531/85 a été donné par C. RISCHNER (5), basée sur l'application de la méthode de paramétrisation de WILLIAMS.

Nous reportons ici celles proposées pour les fractions TI-(AR)-TS des deux brais ci-dessous.

Il est à rappeler que la méthode de paramétrisation utilisée fait abstraction des structures hétéroatomiques.



$C_{82}H_{32}$ soit

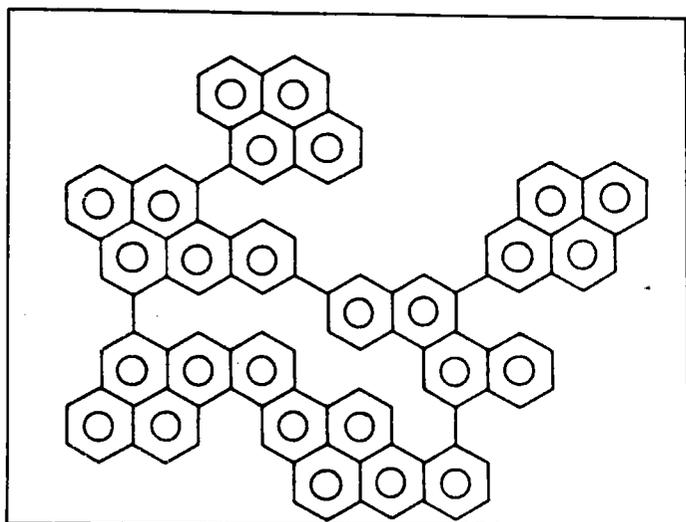
$C_{100}H_{40}$

TI-(AR)-TS exp.

$C_{100}H_{100}$

TI $C_{100}H_{38}$

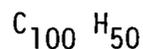
TI-(AR)-TS du brai 243/81



TI-~~AR~~-TS du Brai 531/85



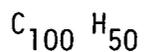
soit



=



TI =



Remarque : Il était donc intéressant, pour simplifier le problème, d'étudier de façon approfondie des molécules modèles, de les soumettre à l'alkylation réductrice dans les mêmes conditions et d'analyser les produits obtenus par spectrométrie de masse couplée ou non à la chromatographie sur colonne capillaire.

Deux types de substances modèles s'imposent :

- systèmes polycycliques aromatiques
- systèmes hétéroatomiques

Les premiers ont fait l'objet de nombreux travaux parus dans la littérature (5,79-83). Si le naphthalène (ici en tant que molécule modèle et non comme agent de transfert d'électron) demeure le principal prototype étudié, d'autres hydrocarbures polycycliques ont été envisagés : biphényle, phénanthrène, anthracène, chrysène, pyrène par ex.

Par contre très peu d'études sont reportées en série hétéroatomique, notamment en ce qui concerne les mécanismes. C'est la raison pour laquelle nous avons retenu le carbazole, son dérivé N méthylé, et l'acridine comme dérivés azotés, le dibenzothiophène et l'hydroxy phénanthrène comme représentant des dérivés sulfurés et hydroxylés respectivement.

Dans une première partie, nous rappellerons l'essentiel des mécanismes proposés pour rendre compte de l'alkylation réductrice des hydrocarbures polycycliques.

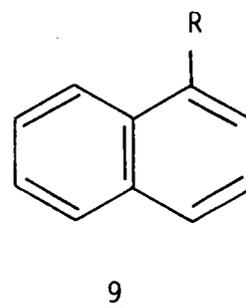
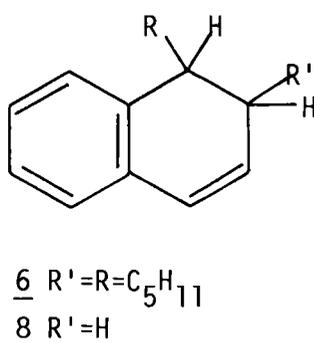
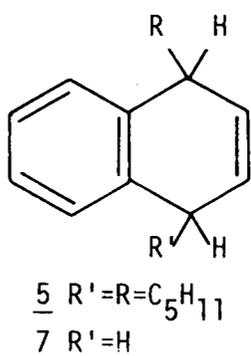
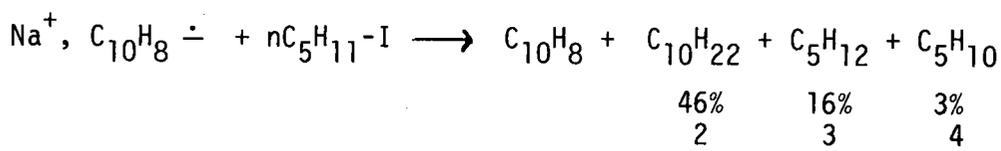
Dans une deuxième partie nous exposerons nos résultats en série hétéroatomique.

I - Alkylation réductrice des systèmes polycycliques aromatiques condensés

Les réactions qui peuvent se produire lors de l'AR sont complexes. elles peuvent impliquées des réactions de transfert d'électron et de protons qui seront compétitives des réactions d'alkylation (74). Les conditions de la réaction (nature du métal alcalin), de l'halogène, de l'agent alkylant, du milieu ainsi que l'ordre d'addition des réactifs, sont importantes. Leur influence est mieux connue pour les réactions se produisant dans l'ammoniac liquide que pour celles réalisées dans les solvants éthers tels le diméthoxy éthane ou le polyglyme.

Seul ce dernier cas sera considéré ici puisqu'il correspond aux conditions retenues dans notre étude.

Le mécanisme généralement admis est celui proposé par SARGENT et LUX (82,83) et basé sur les résultats de l'alkylation du naphthalène (Na, diméthoxyéthane, iodure de pentyle) dont le bilan est le suivant* :



On obtient un mélange d'hydrocarbures aliphatiques (2-4), de dihydronaphtalènes alkylés (5-8) et d'alkylnaphtalène (9).

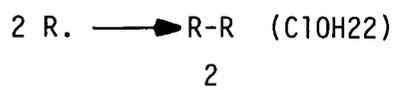
Un mélange analogue aux produits (5-9) a été obtenu dans les mêmes conditions à partir de l'anthracène.

*Nous avons conservé ici la numérotation des auteurs (82), qui est totalement indépendante de celle utilisée dans l'ensemble de notre Mémoire.

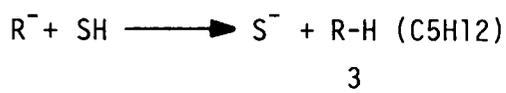
La formation des produits aliphatiques (2-4) implique l'intermédiaire de radicaux R. généré par transfert d'électron du radical anion 1 à l'iodure d'alkyle.



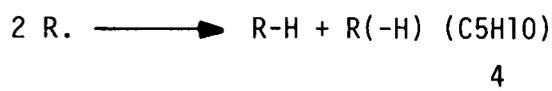
La formation de 2 est évidente :



Le transfert d'électron de 1 à R. conduit au nucléophile R^- , puis à R-H par abstraction d'un proton au solvant SH (ici le diméthoxyéthane) (82,83) :

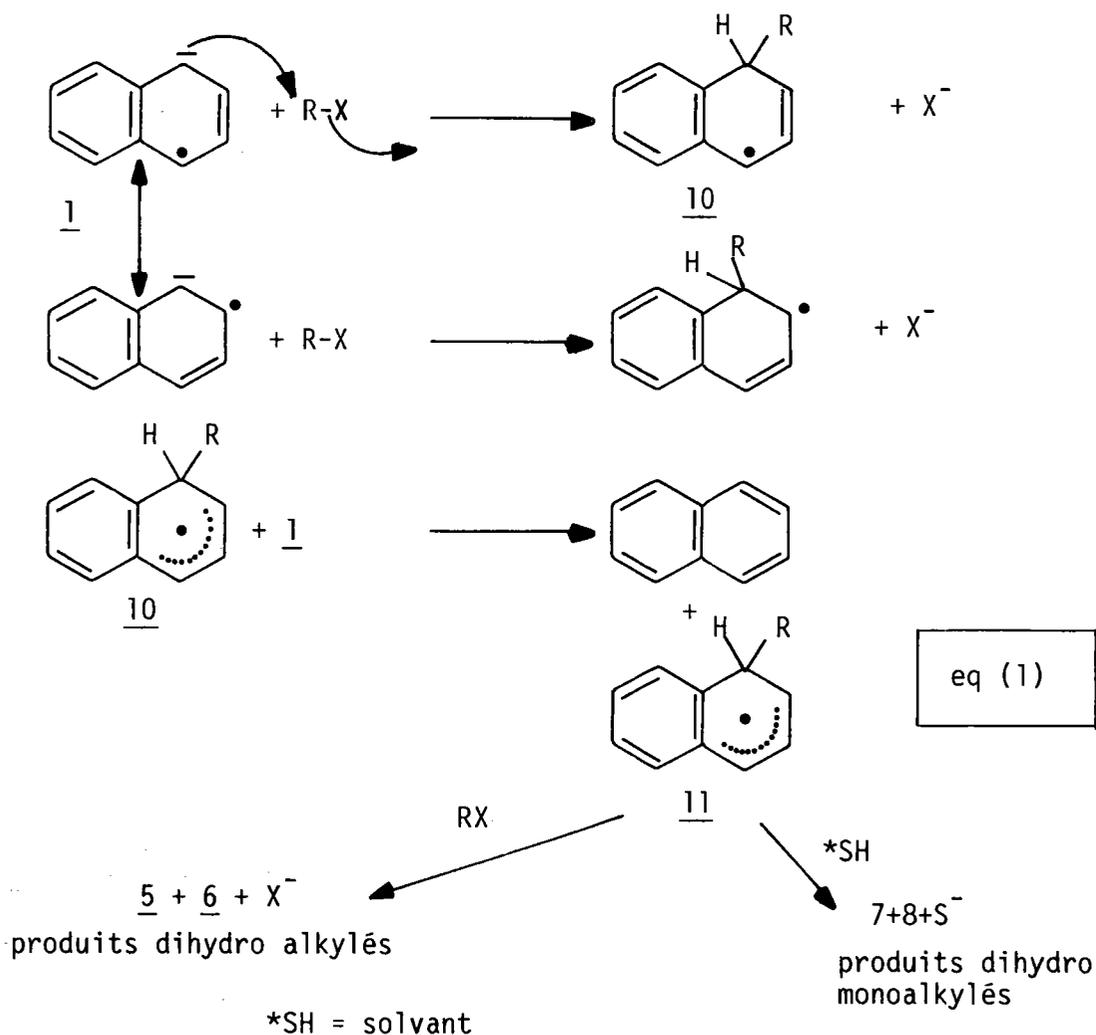


Le composé éthylénique R(-H) provient d'une réaction de dismutation à partir de R.



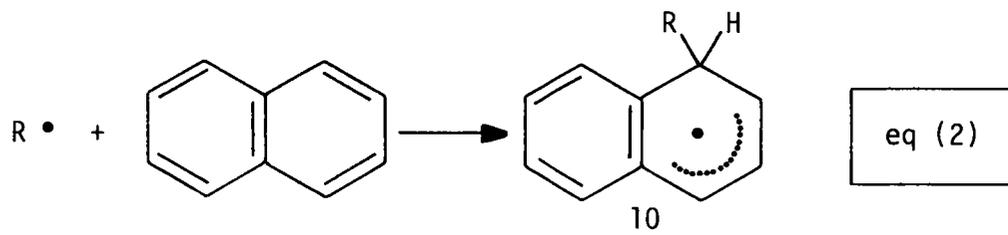
Deux mécanismes ont été proposés pour rendre compte de la formation des produits alkylés (82).

L'un fait intervenir une réaction de type S_N2 entre le radical anion 1 et l'halogénure d'alkyle avec formation du radical monoalkylé 10.



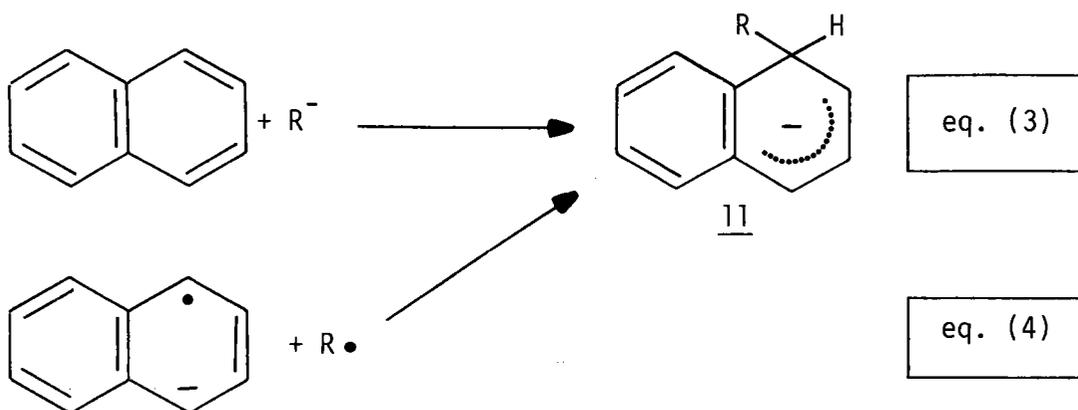
La réaction du radical 10 avec 1 conduit à l'anion (délocalisé) 11 qui selon l'intervention d'une nouvelle molécule de RX ou de solvant SH conduit aux dérivés dihydroalkylés 5 à 8.

L'autre mécanisme part de l'addition du radical R. au naphthalène,



on retrouve ainsi l'anion 10 et rejoint à ce stade le précédent mécanisme.

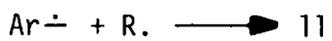
Une autre hypothèse pourrait être la formation de l'anion 11 par l'une ou l'autre des voies suivantes :



D'après les travaux détaillés par SARGENT et coll. (82)

l'initiation du mécanisme se ferait sans équivoque selon l'équation (4).

En résumé ces auteurs estiment que tous les produits obtenus lors de l'alkylation du naphthalène avec les iodures d'alkyles dérivent d'une combinaison radical - radical anion (R. et Ar.)



Remarque : Si les auteurs (9a) font état de la présence de composés alkylés du type 9 aucune explication n'est fournie quant à leur formation dans les conditions de l'alkylation réductrice.

Nous reportons ci-après le tableau extrait de la réf.(1) qui donne le résultat de l'AR effectuée au laboratoire, du pyrène et du chrysène avec l'iodure de butyle.

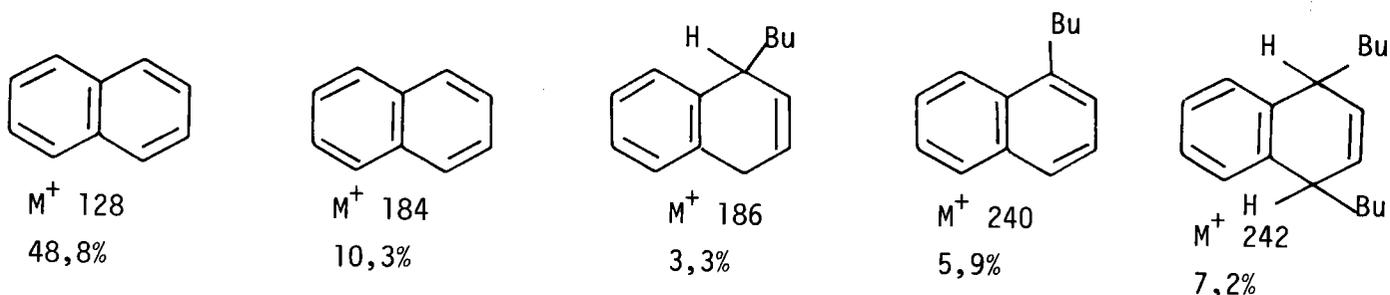
L'identification de même que la quantification des structures ont été faites par spectrométrie de masse par impact électronique bas voltage à 9 ev.

Nombre de butyles	Naphtalène alkylé		Phénanthrène alkylé		Pyrène alkylé		Chrysène alkylé	
	Masses	%	Masses	%	Masses	%	Masses	%
0	128	48,8	178	87,9	202	21,8	228	49,3
1	182	0,5	232	0,2	256	0,5	280	0,3
	184	10,3	234	5,1	258	11,5	282	0,8
	186	3,3	236	1,1	260	4,1	284	13,0
							286	7,3
288	0,2							
2	236	0,1	286	< 0,1			336	0,1
	238	0,5	288	0,1	312	1,3	338	0,4
	240	5,9	290	0,8	314	12,6	340	4,0
	242	7,2	292	1,4	316	6,2	342	11,4
	244	0,5	294	0,1			344	0,5
3			342	< 0,1	366	0,5	392	< 0,1
			344	< 0,1	368	2,1	394	< 0,1
			346	0,1	370	10,6	396	0,3
			348	0,3	372	4,9	398	0,8
			350	0,1	374	0,3	400	0,1
4					422	0,4		
					424	1,9		
					426	5,1		
					428	3,2		
					430	0,1		
5					478	0,1		
					480	0,4		
					482	0,7		
					484	1,3		
					486	0,1		
Total en %		77,1		97,2		89,7		88,5

La différence à 100% provient essentiellement des impuretés des produits de départ et des dérivés dihydrogénés formés non mentionnés dans le tableau pour des raisons de clarté.

Tableau 27

On constate que le rendement de l'alkylation varie avec l'hydrocarbure de départ. On obtient principalement les produits alkylés et dihydroalkylés.



II. Alkylation réductrice de systèmes hétéroatomiques

Deux types de réactions ont été conduites :

- Réduction
- Alkylation réductrice

Les conditions sont précisées dans la planche 17 (p.75). Il s'agit en fait du même mode opératoire de base, la réduction étant obtenue par traitement du mélange réactionnel avant addition de l'agent alkylant.

L'identification des produits a été réalisée dans tous les cas par spectrométrie de masse et chromatographie gazeuse sur colonne capillaire.

Le tableau 28 présente les différentes conditions utilisées en spectrométrie de masse. Nos déterminations ont été effectuées selon la technique n° 1, par impact électronique bas voltage (9 ev) qui permet d'accéder facilement au pic moléculaire en limitant le nombre de fragmentations. Dans les cas douteux les attributions ont pu être confirmées par spectrométrie de masse par ionisation chimique (technique n° 3).

Techniques	Systèmes d'introduction et couplages	type d'ionisation	Applications
1	INTRODUCTION HAUTE TEMPERATURE <u>particularité</u> : ce système est composé d'une chambre de vaporisation précédant la chambre d'introduction ; l'ionisation se fait donc sur un échantillon représentatif.	IMPACT ELECTRONIQUE BAS VOLTAGE (9eV) <u>particularité</u> : ce type d'ionisation n'engendre que très peu de fragmentations.	Quantification des masses et éventuellement des fragments contenus dans l'échantillon.
2	COUPLAGE CHROMATOGRAPHIQUE <u>particularité</u> : le ou les composés introduits proviennent d'une séparation antérieure de l'échantillon sur colonne capillaire	IMPACT ELECTRONIQUE HAUT VOLTAGE (70ev) <u>particularité</u> : fragmentations relativement importantes des composés.	Caractérisation structurale des molécules contenues dans l'échantillon.
3	COUPLAGE CHROMATOGRAPHIQUE	IONISATION CHIMIQUE <u>particularité</u> : les composés sont dilués dans un gaz (ici NH ₃) dont les ions formés par l'impact électronique sont essentiellement responsable de l'ionisation de ces composés. Il en résulte une diminution des fragmentations donc une augmentation des pics M+1 ou M+ion gaz	Détermination de la masse des molécules contenues dans l'échantillon.

Tableau 28 : Principe et application des différentes techniques utilisées en spectrométrie de masse.

a) Réduction

Nous avons déterminé le comportement du carbazole 1 et de l'acridine dans les conditions de la réaction AR (K, diméthoxyéthane et polyglyme) mais sans ajout de l'agent alkylant. Cette réaction, effectuée de façon à rendre compte des résultats de la spectrométrie de masse après alkylation, a constitué une mise au point une méthode de préparation.

- du dihydro-1,4 carbazole 5
- de la dihydro-9,10 acridine, c'est-à-dire de l'"acridane".

Les résultats de l'analyse du mélange réactionnel par SM figurent au tableau 27 ci-après :

Produits de départ	M+	%	Attribution
Carbazole* (M=167)	169	91,1	Dihydro-1,4 carbazole <u>5</u> (cf.p.)
	171	7,2	Tétrahydro-1,2,3,4 carbazole THC
Acridine** (M 179)	181	100	Dihydro-9,10 acridine ou "acridane"

*le spectre RMN confirme la structure 5 et l'absence de carbazole - la structure du THC est confirmée à partir du spectre de masse d'un échantillon de référence.

**structure vérifiée par comparaison du spectre RMN avec celui d'un échantillon pur d'acridane.

Tableau 29 : Réduction du carbazole et de l'acridine.

b) Alkylation Réductrice des substances modèles

Présentation des résultats

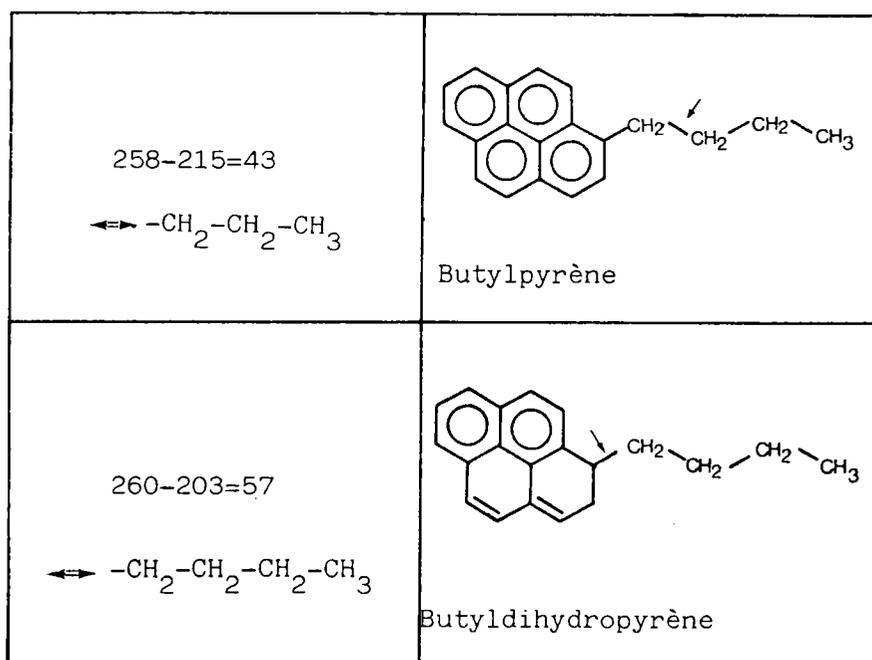
Pour chaque produit nous présenterons :

- le chromatogramme de l'analyse sur colonne capillaire qui a servi à la quantification des produits identifiés par SM.
- le tableau des principaux pics relevés en SM. Par souci de clarté nous n'avons pas fait figurer les pics dont l'intégration est <0,5%. Nous avons classé les produits par squelette de base et non par temps de rétention en CC.

Remarque : Dans les tableaux de SM les attributions de position d'alkylation (sur l'azote ou sur les cycles aromatiques ou sur les cycles semiaromatiques) sont précisées. Il ne s'agit là que d'hypothèses de travail basées sur les observations suivantes :

La fragmentation du groupement butyle fait apparaître de façon systématique des pertes de masse soit de 57 soit de 43.

En série polycyclique, une fragmentation de 43 correspond généralement à un groupement alkyle sur un noyau aromatique et une fragmentation de 57 à un groupement alkyle sur un noyau semiaromatique. Deux exemples sont donnés ci-dessous (5) :



De même un N-butyl se fragmente avec une perte de 43 = c'est le cas du N-butyl carbazole \longrightarrow fragment 223-43. De même le N-butyl dihydrocarbazole donne le fragment 225-43.

Néanmoins cette observation ne semble pas avoir un caractère général et demande confirmation. Aussi nous ne donnons les attributions suggérées dans les tableaux ci-après que sous toutes réserves.

Enfin, dans certain cas nous reportons les spectres RMN ^1H .

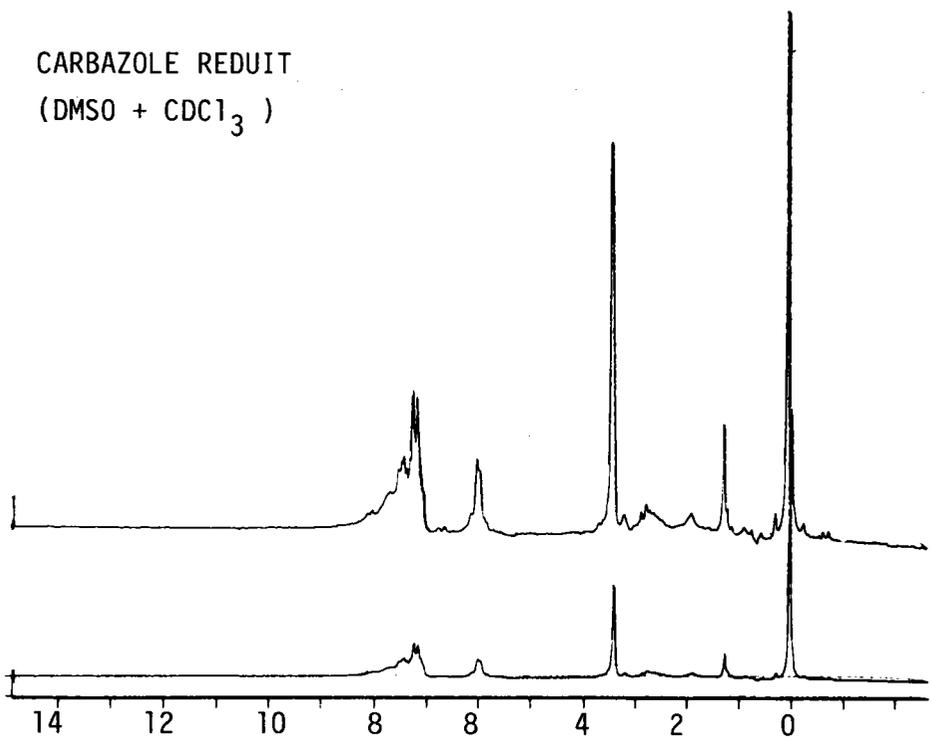
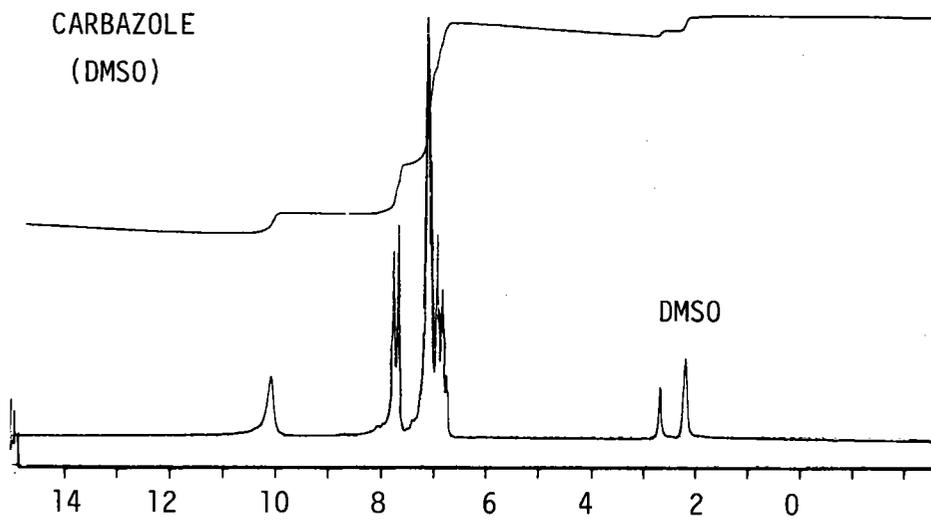


PLANCHE 11b

SPECTRES RMN 1H DU CARBAZOLE ET DU CARBAZOLE REDUIT

CARBAZOLE

Plusieurs réactions ont été faites :

- a) (AR) du carbazole par BuI
- b) (AR) du N-CH₃ carbazole par CH₃ I
- c) (AR) du N-CH₃ carbazole par BuI

a) (AR) du carbazole par BuI

Chromatogramme CC (planche 12)

TR = temps de rétention

SD = Signal de détecteur

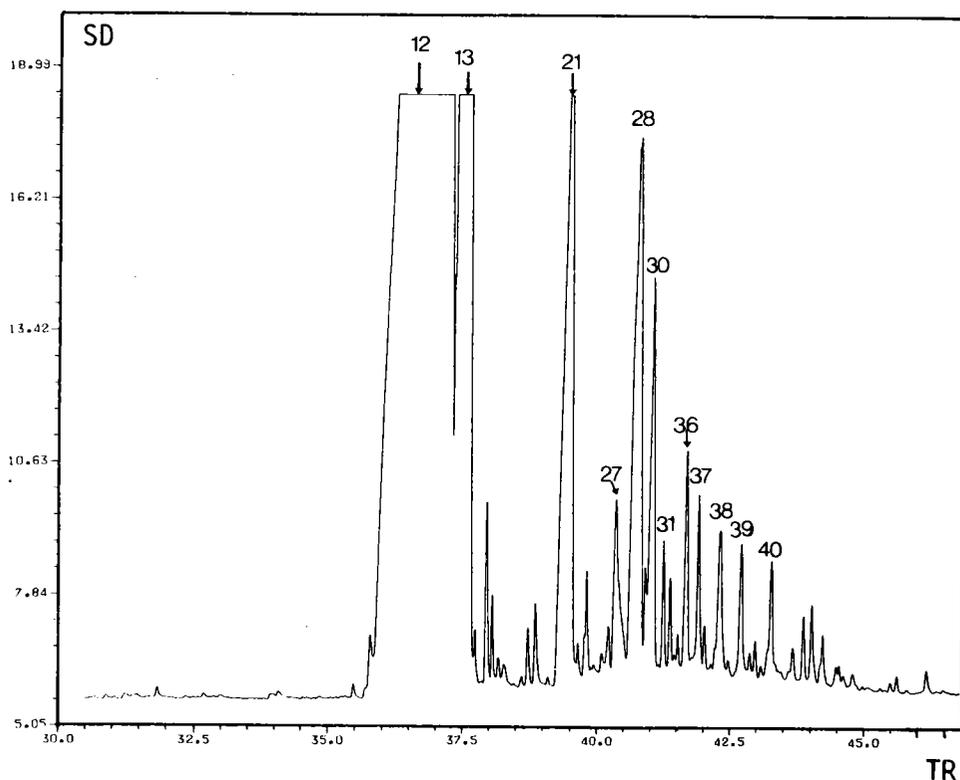


Planche 12

CHROMATOGRAMME CC DU CARBAZOLE ALKYLE PAR nBuI

Le traitement informatisé du chromatogramme fait état de 189 pics, dont une grande partie à de très faibles concentrations ($< 0,01\%$). Seuls 43 pics ont été relevés, dont les spectres de masse ont été déterminés par couplage CC/SM.

Tableau 30: Résultats de l'alkylation du carbazole (BuI)

N° Pic	%	M+	Nombre de Butyles fixés	
			Cycles aromatiques	Cycle azoté
<u>Carbazole</u>				
12	58,52	223	0	1
28	3,95	279	1	1
30	1,72	279	1	1
38	0,88	335	2	1
39	0,69	335	2	1
<u>Dihydro Carbazole</u>				
13	12,91	225	0	1
21	4,96	281	1	1
27	1,22	281	1	1
36	0,82	337	2	1
37	0,85	337	2	1
40	0,63	393	3	1

Tétrahydro carbazole non détecté

Compléments du tableau

- Si les produits N-butylés sont largement majoritaires ($\sim 72\%$ du total) on relève la présence de dérivés di, tri, et tétra butylés aussi bien du carbazole que du dihydrocarbazole.

- Quelques dérivés, à la fois méthylé et butylé du carbazole ont été détectés. Ils proviennent du méthyl carbazole présent à l'état d'impureté dans le carbazole de départ.

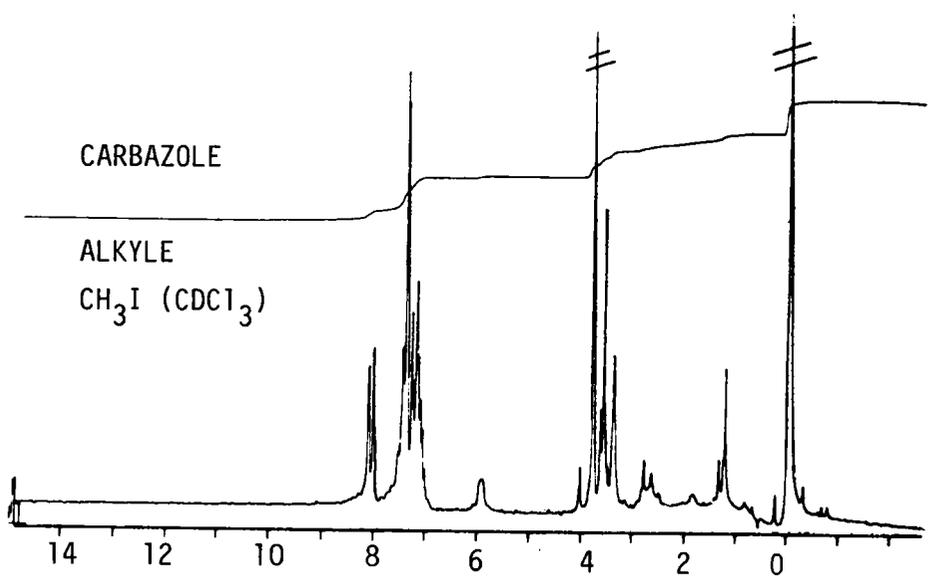
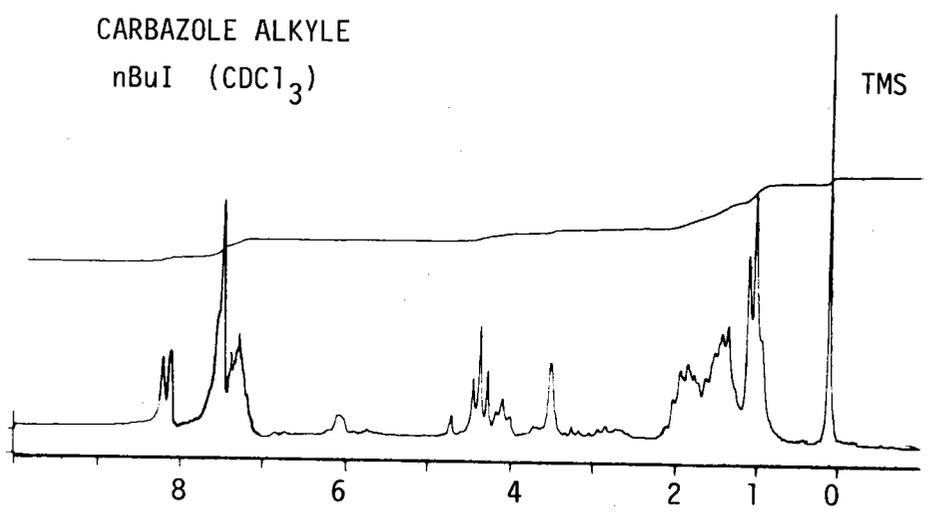
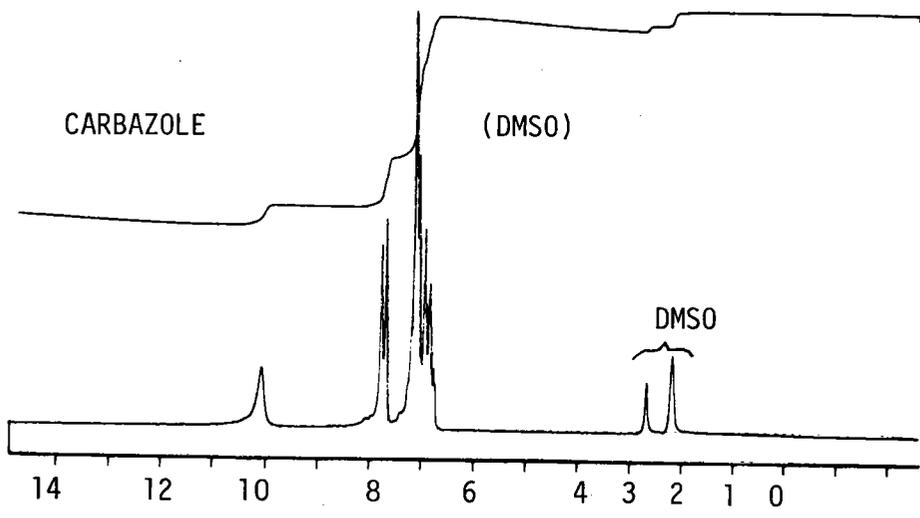


Planche 13 : Spectres RMN ¹H du carbazole pur et carbazole alkylé

Discussion

Dans les conditions de l'alkylation réductrice, mais en absence d'agent alkylant, le carbazole est réduit principalement en dihydro-1,4 carbazole 5 avec 91% de rendement, et en THC avec seulement 7% de rendement. On ne détecte pas la présence de carbazole restant dans le mélange réactionnel.

En présence d'agent alkylant, le doublet de l'azote étant libre, la réaction majoritaire est la butylation sur l'azote sans réduction du système aromatique → total de 69 % de N-butyl carbazoles dont 58,5 % du seul N-butyl-9 carbazole. La réaction de réduction a conduit exclusivement au système dihydrogéné, également N-butylé, pour un total de 21,4 % dont 12,9 % pour le seul dérivé N-butylé.

Compte tenu du résultats de la réduction (tableau 30) il est logique d'attribuer à ces dérivés dihydrogénés le squelette du dihydro-1,4 carbazole.

b) (AR) du N-CH₃ carbazole

- b.1. Alkylation par CH₃I

Chromatogramme CC = planche 14

18 pics ont été identifiés par couplage CC/SM

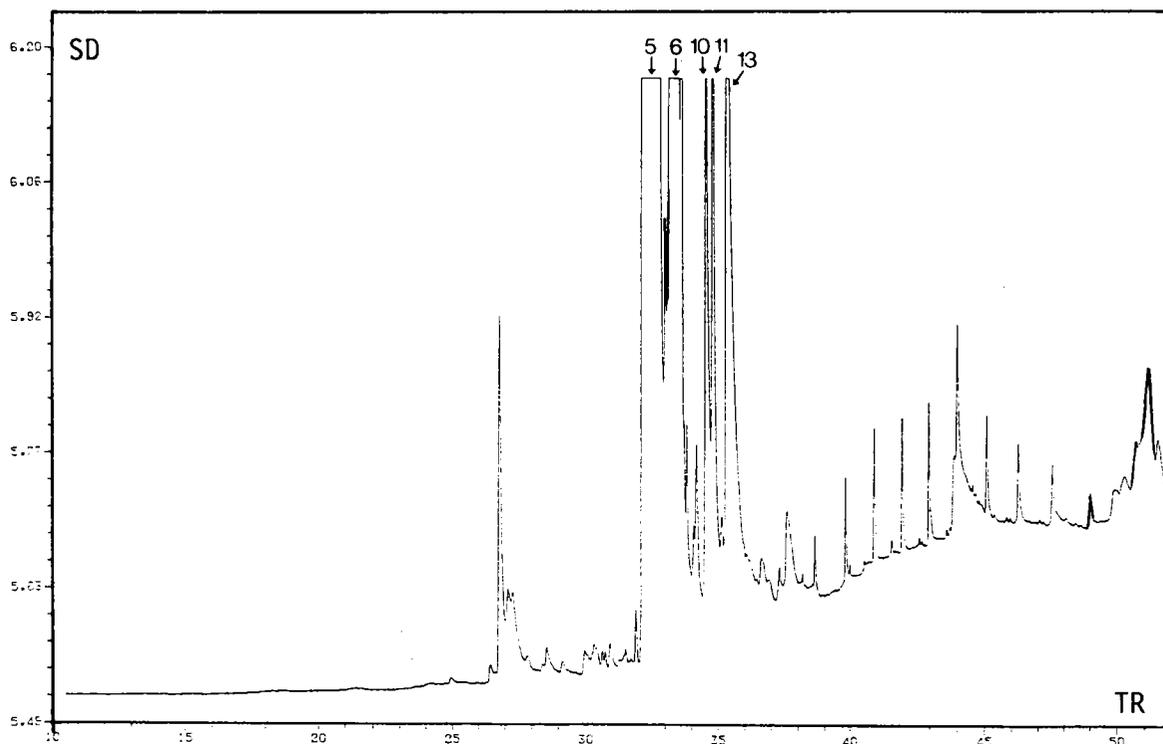
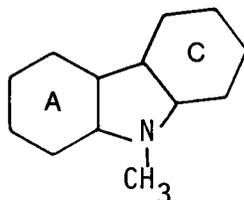


PLANCHE 14 : CHROMATOGRAMME CC DU N-CH₃ CARBAZOLE ALKYLE AU CH₃I

SM - Tableau récapitulatif

Alkylation du N-méthyl carbazole avec l'iodure de méthyle



M=181

C₁₃H₁₁N

Pic	%	Masse	Nombre de méthyles	
			Cycle aromatique	Cycle saturé
Carbazole N-méthylé				
			0	0
5	66,5	181	(Produit de départ)	
10	1,11	195	1	0
11	1,21	195	1	0
13	2,63	195	1	0
N-Méthyl dihydrocarbazole				
6	22	183	0	0

Tableau 31 Alkylation réductrice du N-CH₃ carbazole avec l'iodure de méthyle

Discussion : le blocage de la position -9 sur l'azote entraîne une différence de réactivité remarquable entre le carbazole et son dérivé N-méthylé.

- chute spectaculaire du rendement de l'alkylation puisqu'on récupère 88% de dérivés non alkylés (N-méthyl carbazole et N-méthyl dihydrocarbazole).

- ici encore aucun dérivé tétrahydrocarbazolique n'est obtenu

- l'alkylation s'est faite uniquement sur les cycles aromatiques, aucun groupement méthyle sur un cycle naphtéinique n'a été identifié.

b₂ - Alkylation avec C₄H₉-I

Chromatogramme CC : Planche 15

29 pics ont été identifiés par SM

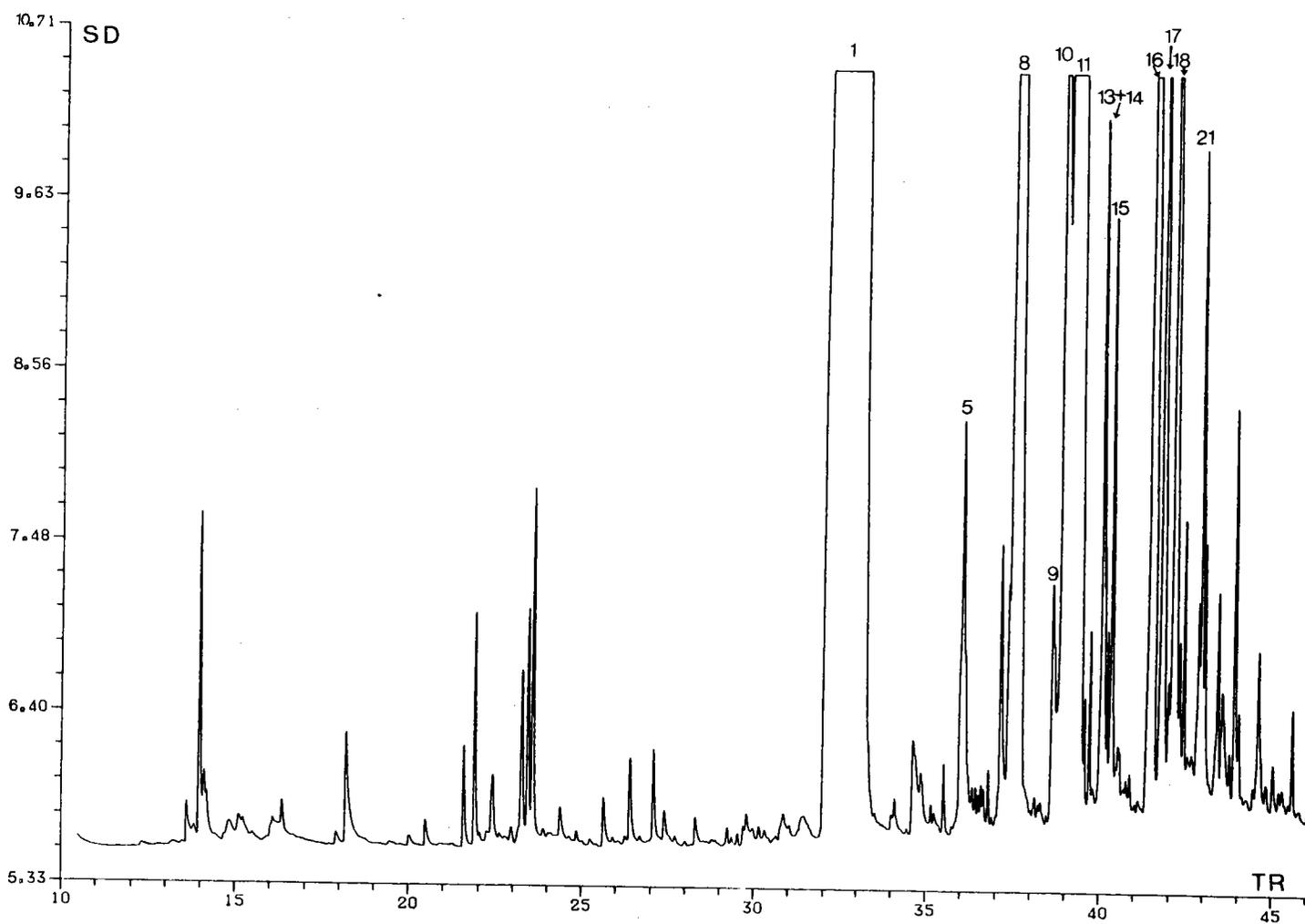
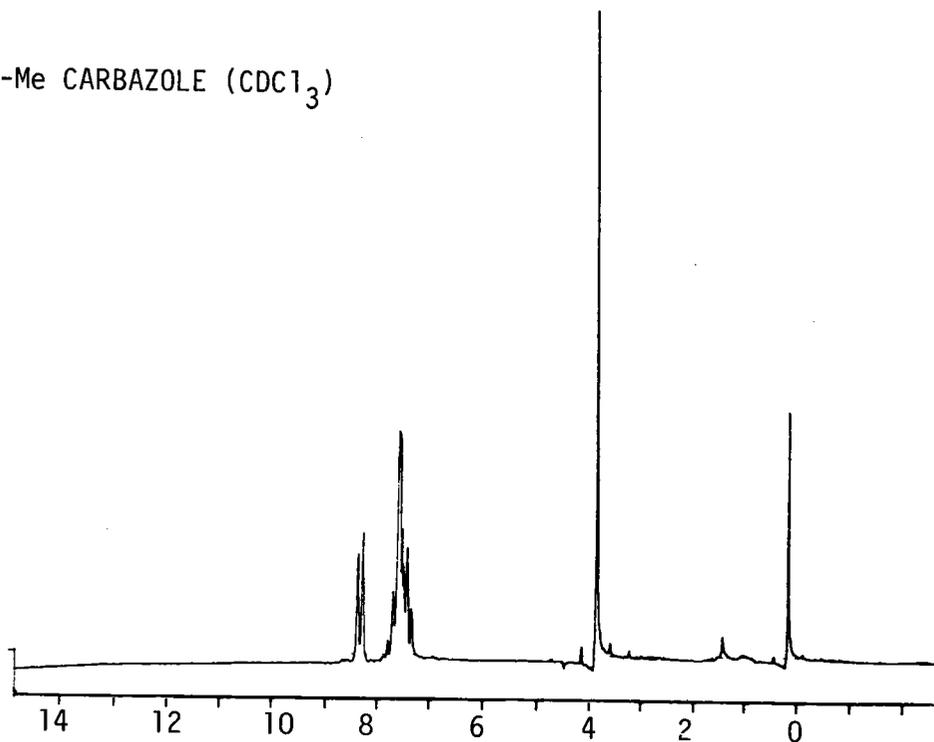


Planche 15

CHROMATOGRAMME CC DU N-METHYL CARBAZOLE ALKYLE PAR
nBuI

N-Me CARBAZOLE (CDCl₃)



N-Me CARBAZOLE
ALKYLE PAR nBuI

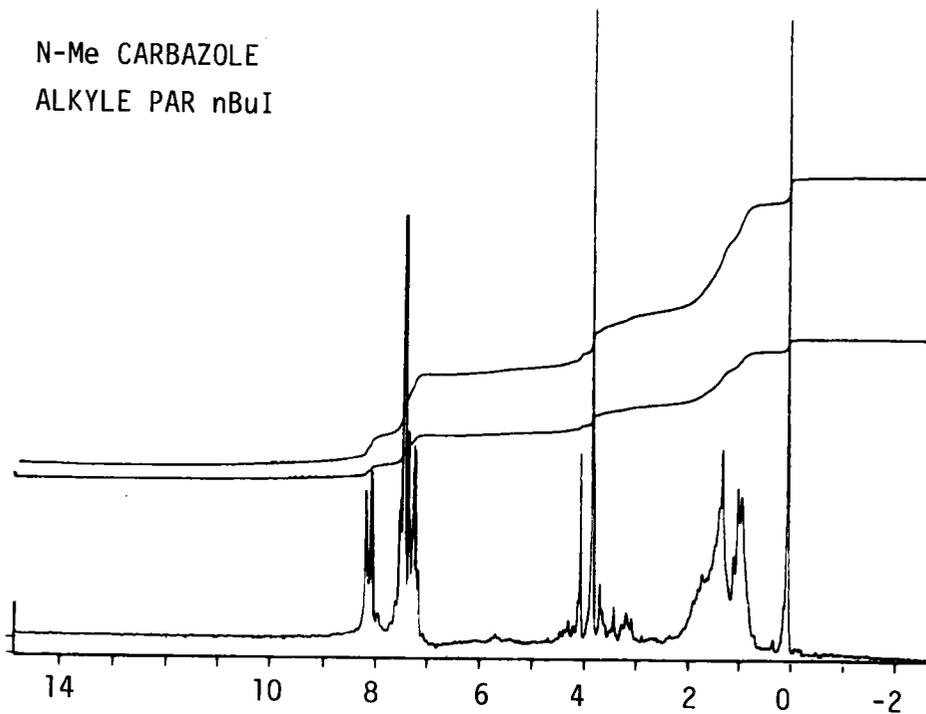
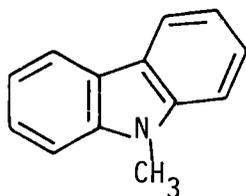


Planche 16

SPECTRES RMN 1H DU N-METHYL CARBAZOLE PUR ET ALKYLE PAR
nBuI

Spectrométrie de Masse

Alkylation du N-méthyl carbazole avec l'iodure de butyle



$C_{13}H_{11}N$ PM = 181

Pic	%	Masse	Nombre de butyles	
			Cycle aromatique	Cycle saturé
Carbazole N-méthylé				
1	48,5	181	0	0
produit de départ				
5	0,97	223	0	0
carbazole N-butyl (impureté)				
8	7,4	237	1	0
10	2,71	237	1	0
11	16,51	237	1	0
13	1,16	293	2	0
16	3,8	293	2	0
18	2,25	293	2	0
21	0,74	349	3	0
Dihydrocarbazole N-méthylé				
9	0,5	295	2 non localisés	
17	1,85	351	3 non localisés	
Tétrahydrocarbazole N-méthyle				
15	0,69	353	3 non localisés	

Tableau 32 : Alkylation du N-CH3 carbazole avec BuI

Discussion

Les résultats de l'alkylation du N-CH₃ carbazole avec l'iodure de butyle sont nettement différents des précédents avec l'iodure de méthyle. Ceci est en accord avec les données de la bibliographie reportées (tableau p. 68).

L'ensemble des dérivés butylés représente 37% (contre seulement 12% dans le cas de la méthylation).

De même dans le cas précédent l'alkylation a porté sur les cycles aromatiques sans réduction en cycle naphténiqne de façon très prédominante puisque seulement ~ 2,5% de dérivés butylés du dihydrocarbazole N-méthylé sont décelés.

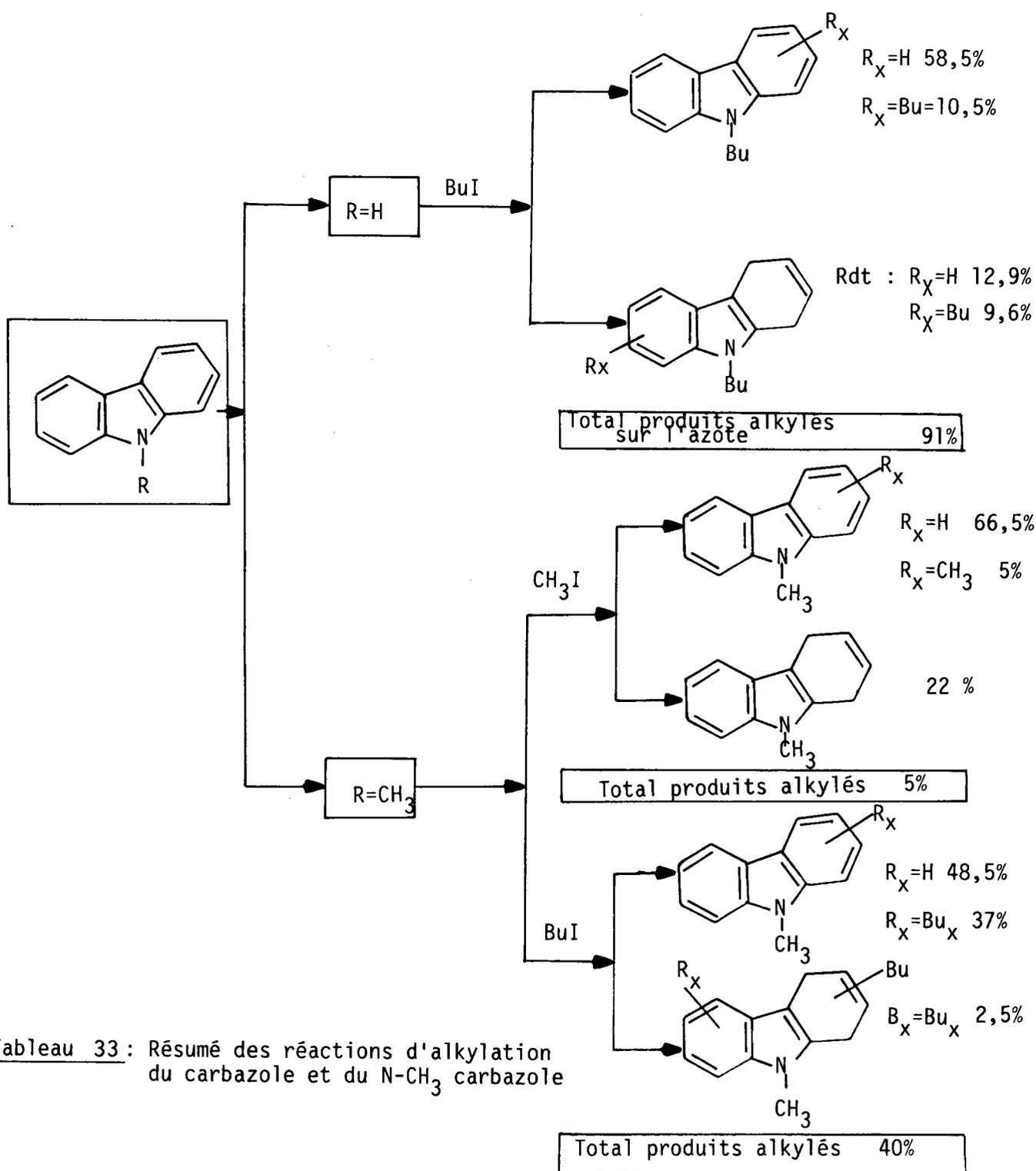


Tableau 33 : Résumé des réactions d'alkylation du carbazole et du N-CH₃ carbazole

ACRIDINE

Chromatogramme CC

Environ une cinquantaine de pics apparaissent sur le chromatogramme dont 36 ont été identifiés par SM.

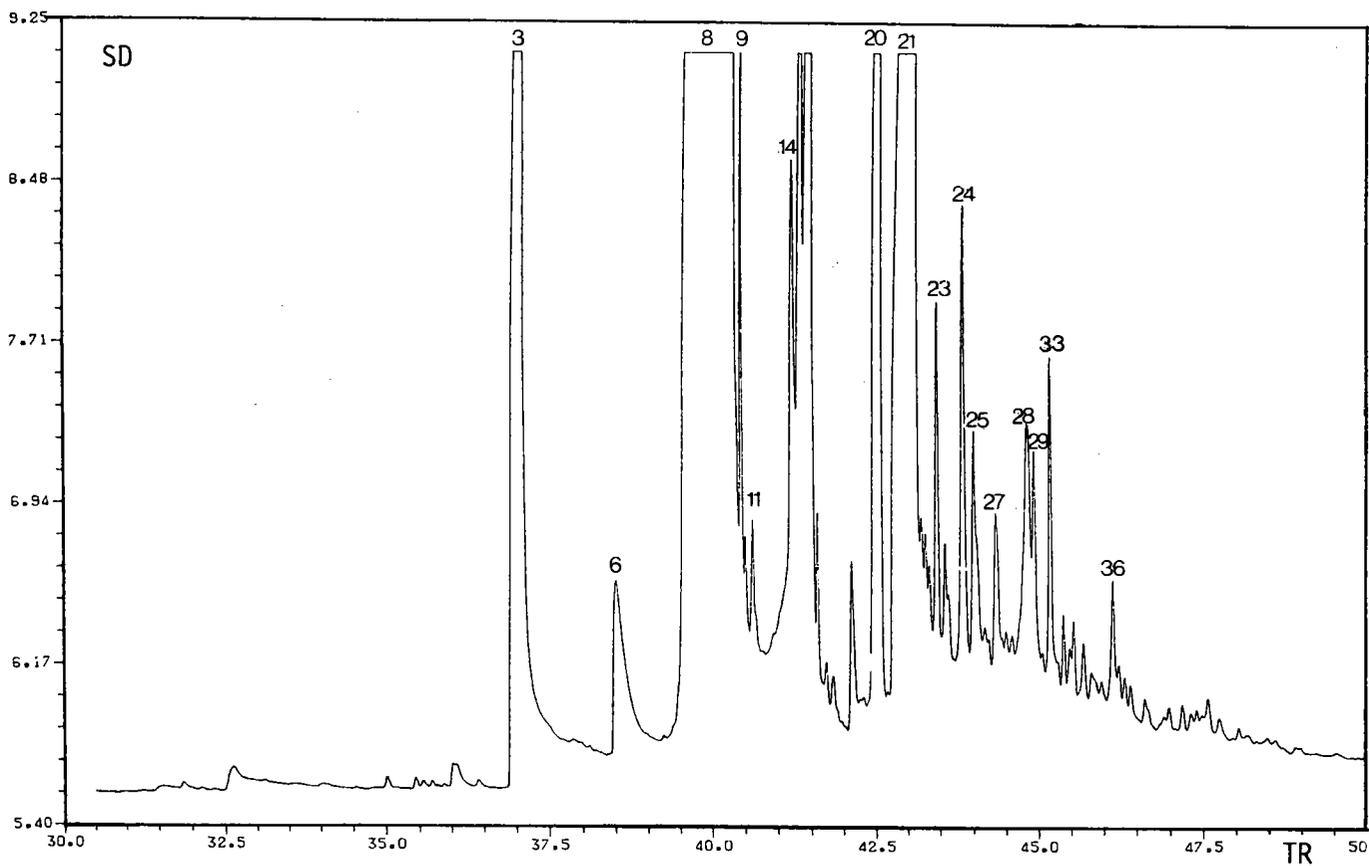
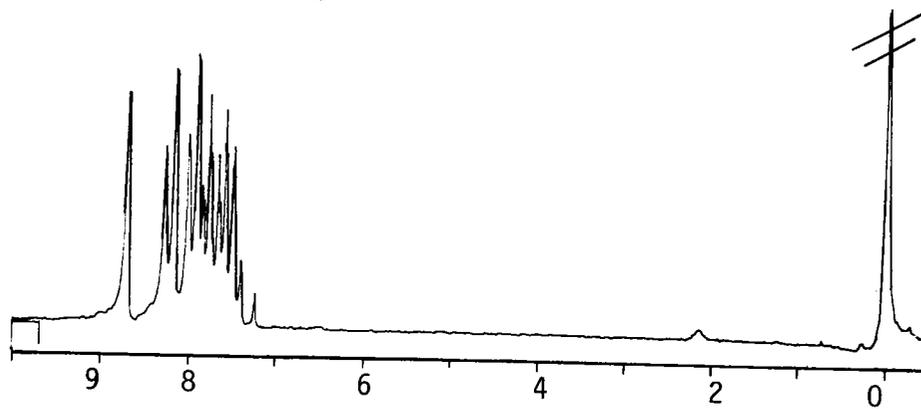
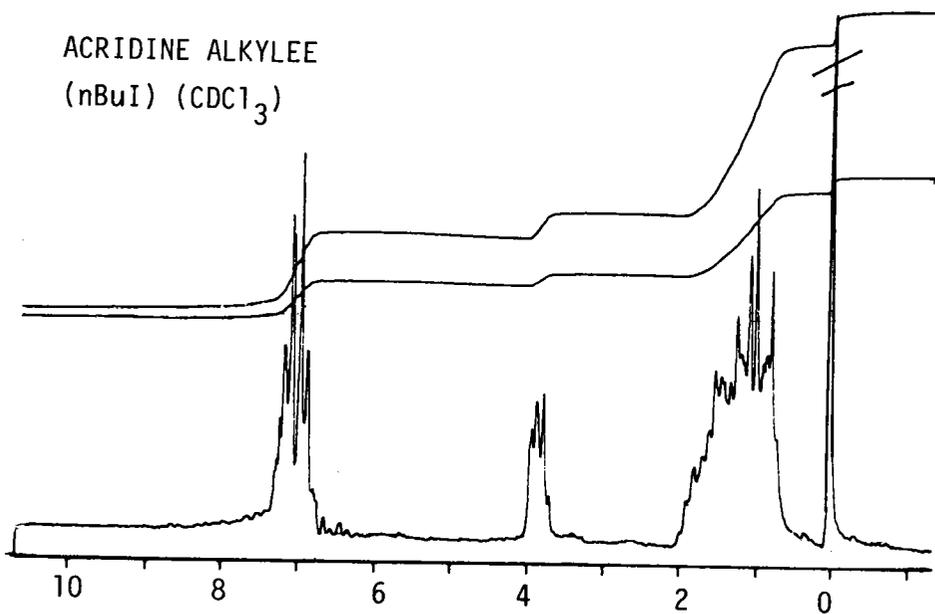


PLANCHE 17 : Alkylation de l'acridine par nBuI

ACRIDINE (CDCl_3)



ACRIDINE ALKYLEE
(nBuI) (CDCl_3)



ACRIDANE (CDCl_3)

+ D_2O

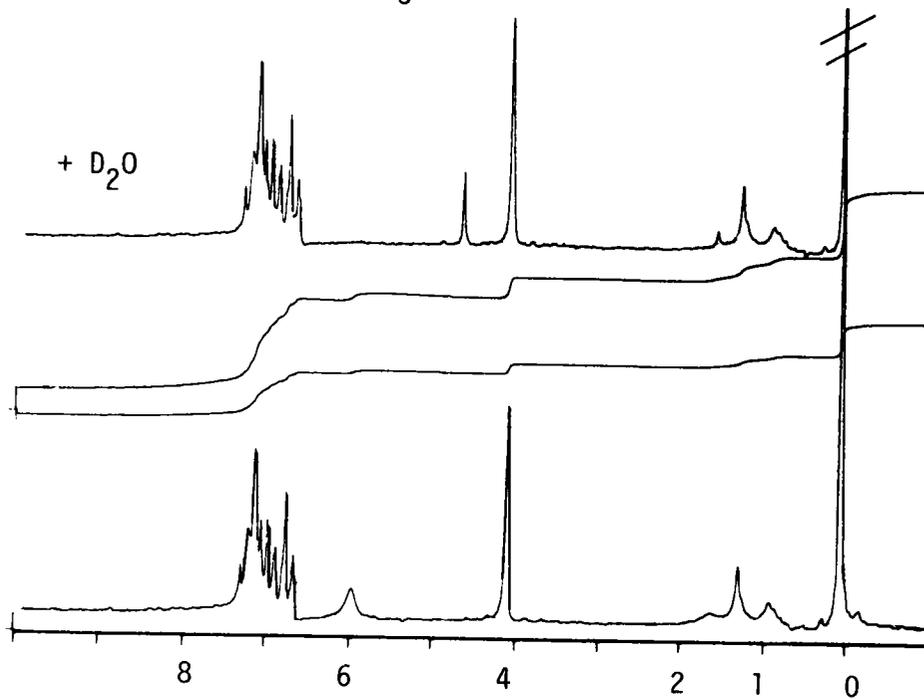
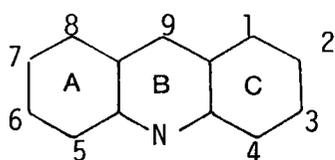


PLANCHE 18

SPECTRES RMN 1H DE L'ACRIDINE PURE ET ALKYLEE PAR nBuI ET DE L'ACRIDANE

SM - Tableau récapitulatif

Résultats de l'alkylation de l'acridine (BuI)



Pic	%	M+	Nombre de butyles fixés			
			Cycles aromatiques	Cycle B		Cycle C saturé (tétrahydro- 1,2,3,4)
				C9	N	
ACRIDANE 						
3	4,84	237			1	
8	62,28	293		2		
9*	0,62	307		2		
11	0,76	293	1	1		
14	2,04	293	Indéterminé			
15	4,41	349	3, non localisés			
20	3,13	n.d.	2	1		
21	9,29	349	2	1		
23	0,62	405	1	2	1	
28	0,96	405	4			
ACRIDINE						
6	1,11	235	1, non localisé			
TETRAHYDRO ACRIDINE						
25	0,67	407			4	
27	0,55	407	1		3	
33	0,54	407	3	1		
40	0,53	463	5, non localisés			
41	0,94	463	5, non localisés			

*il s'agit d'un dibutyl, méthyl acridane donc provenant d'une impureté de l'acridine.

Toujours est-il que dans le cas de l'acridine la réaction (AR) passe par la réduction en acridane. Contrairement au cas du carbazole l'acridine elle-même donne peu de réactions d'alkylation sur les cycles aromatiques, sans réduction. Quant aux produits correspondant à une tétrahydro-1,2,3,4 acridine ils sont très minoritaires (N 1,7%).

DIBENZOTHIOPHENE

Chromatogramme CC

L'alkylation du dibenzothiophène est complexe. Le chromatogramme fait état d'un nombre considérable de pics dont une soixantaine répertoriée en SM.

Contrairement aux cas des hétérocycles azotés précédents, qu'il s'agisse de carbazole ou d'acridine, on voit apparaître ici des réactions d'ouverture de cycle.

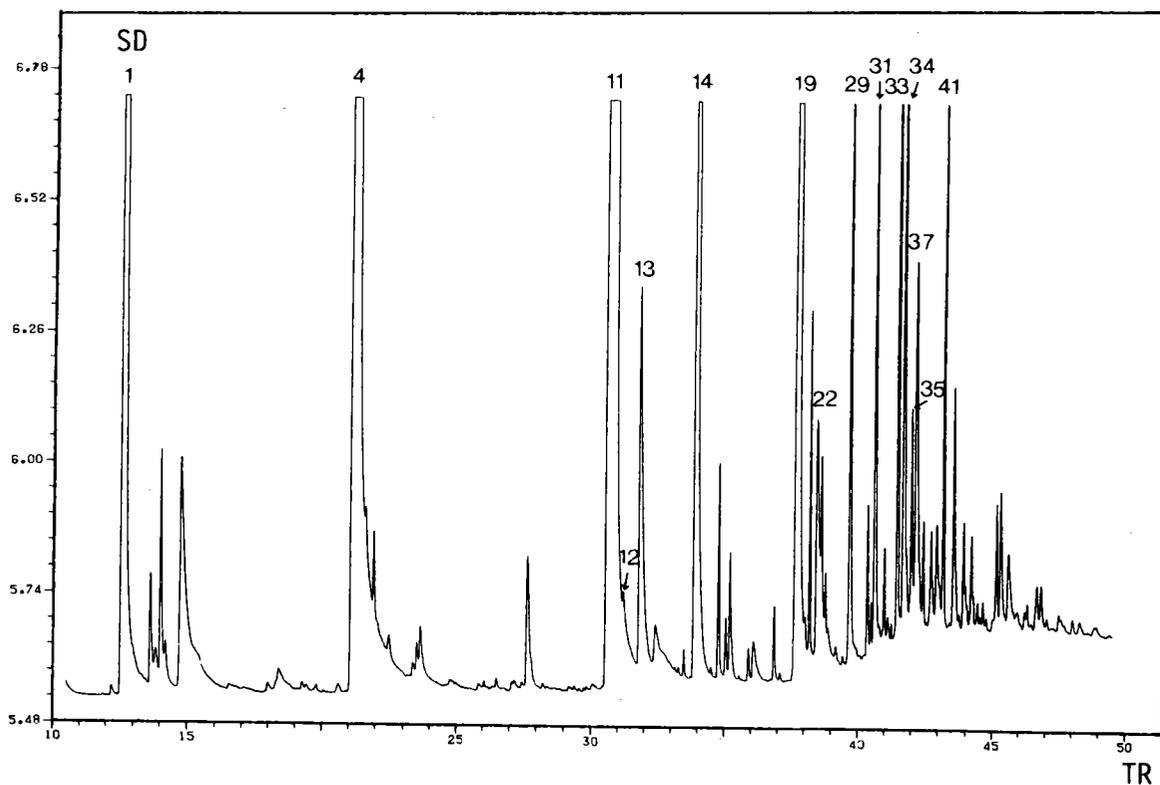
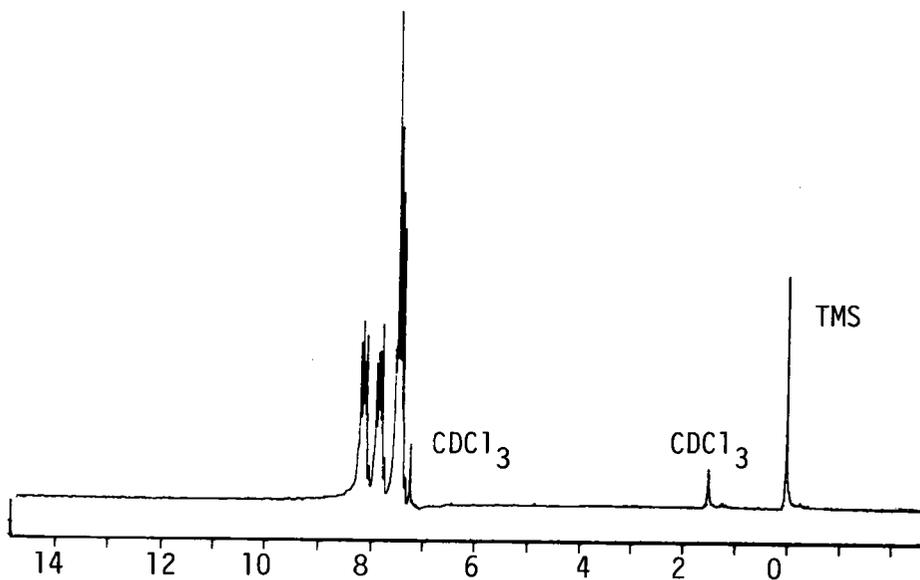


PLANCHE 19 : Dibenzothiophène alkylé au nBuI

DIBENZOTHIOPHENE (CDCl₃)

A 99%



DIBENZOTHIOPHENE ALKYLE

nBuI

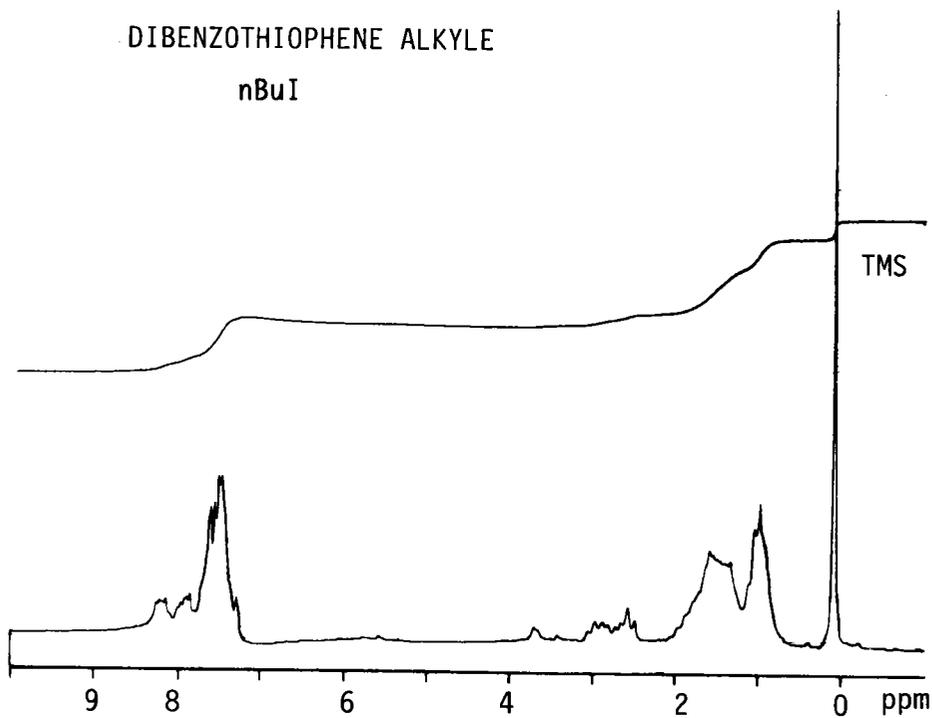


PLANCHE 20

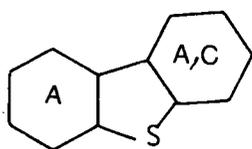
SPECTRES RMN 1H DU DIBENZOTHIOPHENE PUR ET ALKYLE PAR nBuI

SM tableau récapitulatif

Tableau : Résultats de l'alkylation du dibenzo-b thiophène

A : Cycle aromatique

C : Cycle semihydrogéné



PM = 184 C₁₂H₈S

Pic	%	M+	Cycles aromatiques		Cycles naphthéniques	
			Nombre de butyles fixés			
1	13,4	146	Sulfure de dibutyle			
			<u>Biphényle</u>			
4	27	154	0			-
12	0,54	210	1			-
13	1,33	210	1			-
22	0,68	266	2			-
			<u>Dibenzothiophène</u>			
11	23,8	184	0			-
19	8,93	240	1			-
31	0,92	296	2			-
			<u>Dihydro Dibenzothiophène</u>			
14	6,71	242	-			1
29	1,06	298	-			2
33	1,36	354	1			2
34	1,30	354	1			2
36	0,39	354	1			2
37	1,01	354	2			1
41	0,78	410	4 non localisés			

Tableau 31 : Résultats de la CC-SM du dibenzothiophène alkyle par nBuI

Discussion

L'alkylation réductrice du dibenzothiophène a laissé environ 24% de l'hétérocycle de base inchangé.

Une réaction d'ouverture du squelette a conduit à environ 30 % de diphényle (27%) et de ses dérivés butylés sur un cycle aromatique ($\sim 2,5\%$). Cette ouverture s'est accompagnée nécessairement d'extrusion de soufre dont une partie est retrouvée sous forme de dibutyl sulfure (13,4%)

Les principaux dérivés butyles sont les mono, di, tri et même tétrabutyl dihydrodibenzothiophènes. La fragmentation se fait avec apparition de pics M- 57 \longrightarrow hyp. 1 Bu sur cycle naphthénique

M-43 \longrightarrow hyp. 1 Bu sur cycle aromatique

mais ici encore cette hypothèse doit être utilisée avec beaucoup de réserve. Ainsi le dibutyldibenzothiophène (pic 31, M=296) dont les deux radicaux butyles sont nécessairement sur un cycle aromatique, donne les deux types de fragmentations -57 et -43.

HYDROXY-9 PHENANTHRENE

Ce composé a été synthétisé au laboratoire à partir du phénanthrène selon les données de la bibliographie (84).

Chromatogramme CC

Notons qu'environ 60 pics sont dénombrés sur le chromatogramme CC de l'hydroxy-9 phénanthrène alkylé dans 33 identifiés par SM.

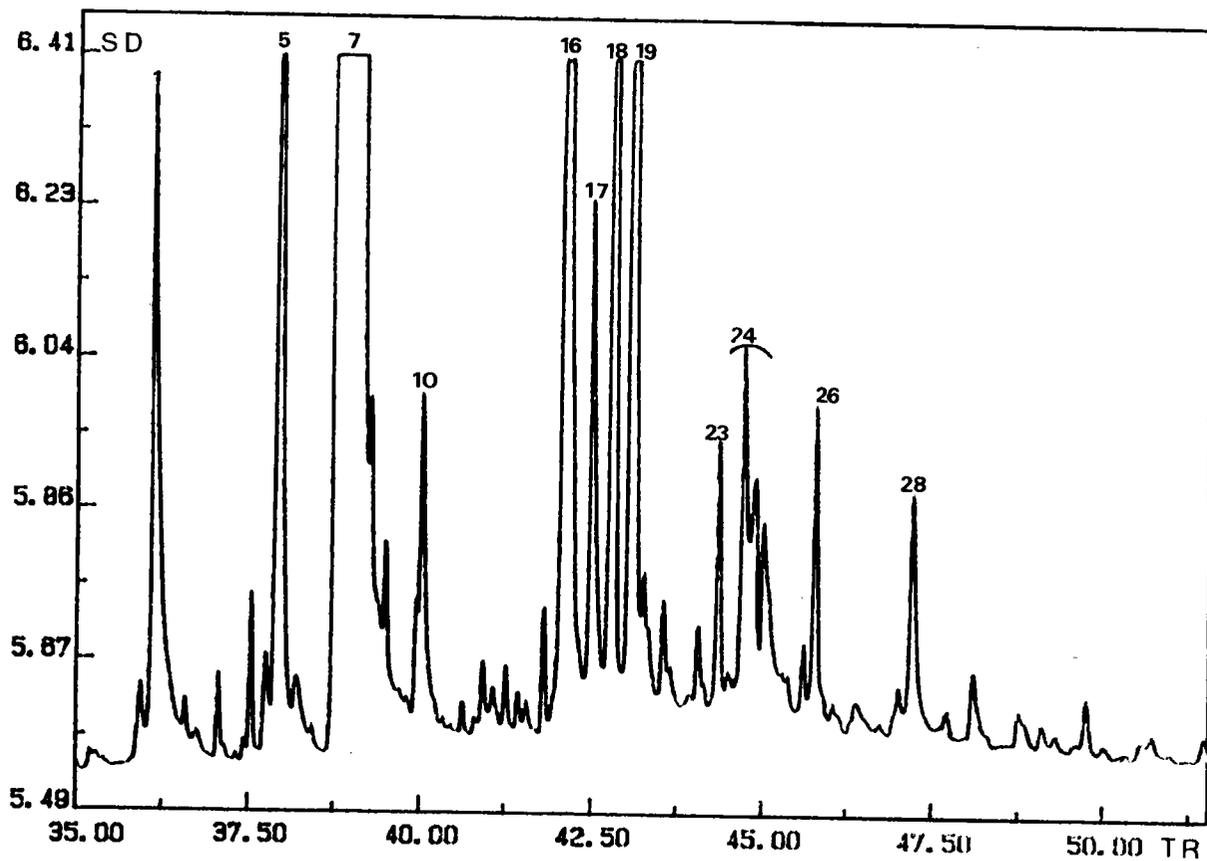


PLANCHE 21 : Chromatogramme CC de l'hydroxy-9 phénanthrène alkylé par nBuI

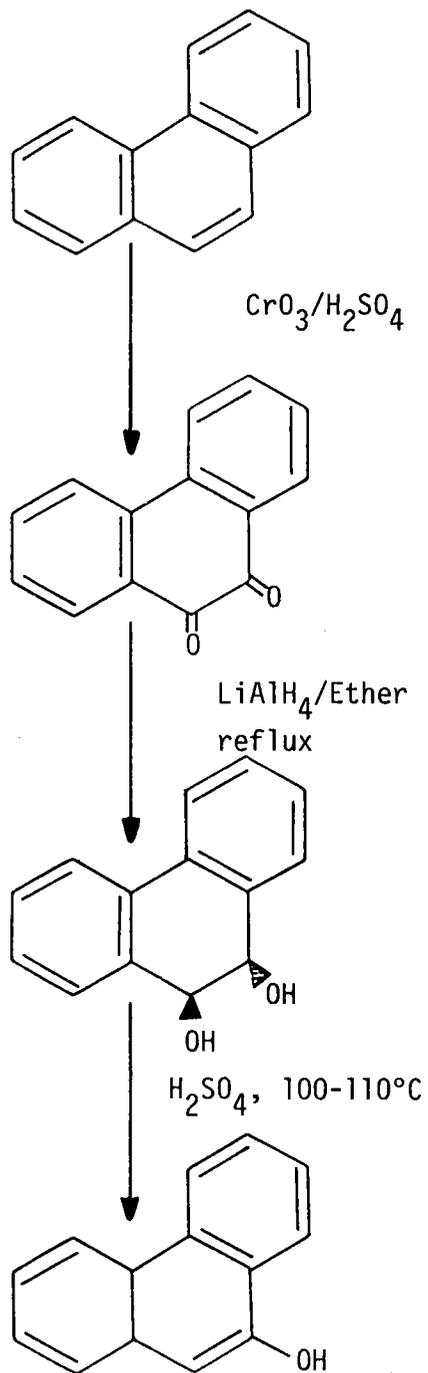


PLANCHE 22 : Synthèse de l'hydroxy-9 phénanthrène selon (84)

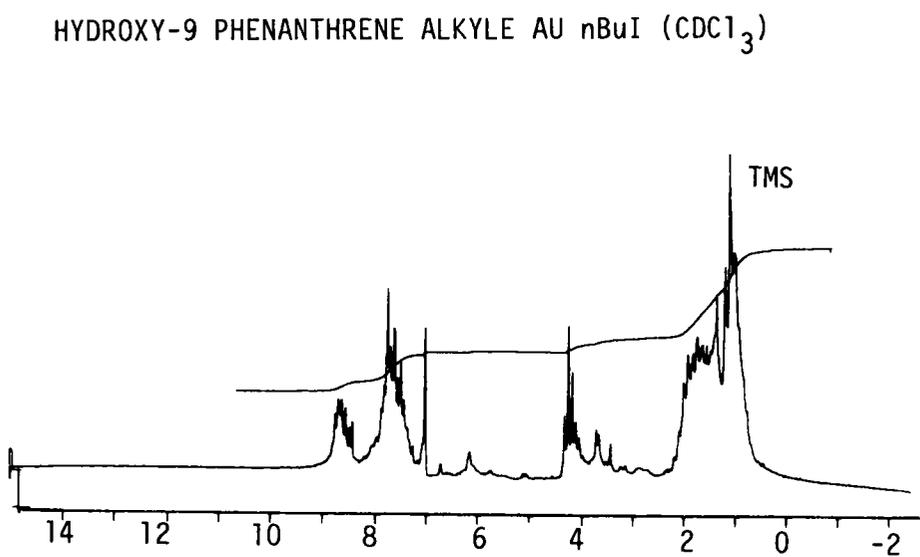
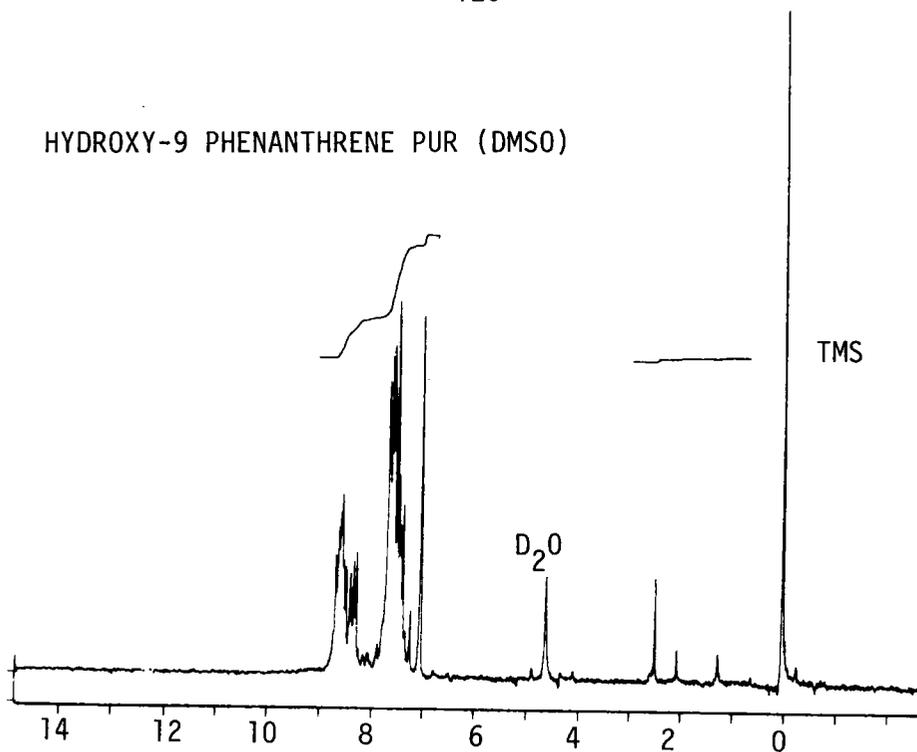
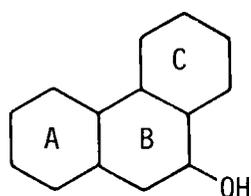


PLANCHE 23

SPECTRES RMN 1H DE L'HYDROXY-9 PHENANTHRENE PUR ET ALKYLE
PAR nBuI

M - Tableau récapitulatif

Tableau 35 : Alkylation réductrice de l'hydroxy-9 phénanthrène



Pic	%	Masse	Nombre de butyles			O:Bu	
			A (B) (C)	A (B) (C)			
			Aromatiques saturé				
			Phénanthrène				
7	59	250	-	-	1		
19	6	306	1	-	1		
			Dihydro Phénanthrène				
1	3,35	266	-	-	1		+ 1 méthyle
16	6,79	308	1	-	1		
17	1,86	308	1	-	1		
23	0,71	364	2	-	1		
24	3,53	364	2	-	1		
26	1,07	364	2	-	1		
28	1,12	364	2	-	1		
			Tétrahydro Phénanthrène				
5	3,95	254	-	-	1		
10	1,35	366	2	-	1		
18	4,24	366	2	-	1		

Tableau 32 : Résultats de CC-SM de l'hydroxy-9 phénanthrène alkylé par nBuI.

Discussion

Parmi les pics < 0,5% non comptabilisés figurent, du point de vue squelette, des hexahydro et octahydro phénanthrènes.

Du point de vue alkylation tous les dérivés sont butylés sur l'oxygène avec éventuellement 1 ou 2 radicaux butyles sur le squelette, les derniers pics (M 422) étant butylés.

L'échantillon du phénanthrène utilisé pour la préparation du dérivé hydroxylé contenait du méthyl phénanthrène comme impureté, ce qui explique la présence de quelques dérivés méthylés : (méthyl) butoxy-9 dihydrophénanthrène (pic 1) et (méthyl) butoxy-9 butyl (x) dihydrophénanthrène (pic 22).

En conclusion, l'alkylation sur l'oxygène est, ainsi que cela était prévisible, le mécanisme principal (65%), accompagné d'une réduction plus ou moins poussée des cycles aromatiques :

9-0.Bu	{	dérivé dihydro-	19,6%
		dérivé tétrahydro-	10,8%
		dérivé hexahydro-	1,64%
		dérivé octahydro	< 0,5%
		9-0Bu Phénanthrène	65%

Le rendement quasi quantitatif de la butylation sur l'oxygène a été prouvé :

- par spectroscopie IR du dérivé alkylé (disparition du OH à 3600 cm^{-1})

- par SM du dérivé alkylé après silylation = aucun dérivé silylé n'a été mis en évidence.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le sujet qui nous a été proposé, au démarrage de notre Mémoire de Doctorat, concernait la transformation par voie chimique du carbazole en indole.

Cet objectif s'intégrait dans un programme d'ensemble mené en collaboration avec le Centre des Sciences de l'Environnement de L'Université de METZ, la transformation du carbazole en indole par voie biochimique étant l'autre volet du programme. Nous n'avons participé à cette dernière partie que par la recherche de procédés de solubilisation du carbazole dans l'eau, préalable à toute transformation par voie biologique.

Notre sujet, certes intéressant sur le plan académique bien qu'à priori certainement d'une approche difficile (s'il avait été facile il ne se serait pas posé car il aurait été résolu depuis longtemps compte tenu de son ouverture vers les multiples applications potentielles du noyau indolique) se situait à l'époque dans une conjoncture économique favorable, sur le plan des applications industrielles.

En effet une demande existait sur le marché de l'indole "même à prix de revient élevé". D'autre part, l'antracène dont le carbazole est l'un des "contaminants" conservait encore à cette même époque un débouché rentable. L'éventualité d'un "atelier carbazole" conduisant, par l'extraction de cet hétérocycle, à un anthracène purifié n'était donc pas totalement irréaliste sur le plan industriel, à condition de trouver une plus value au carbazole.

C'est au terme de notre première année de doctorat que la situation économique, tant sur le plan de l'indole que sur celui de l'antracène, a subi un revirement à 180°. D'une part l'obtention de l'indole devait en fait ne pas dépasser un prix de revient tel qu'il était irréalisable - même dans la situation optimiste d'une voie de transformation idéale - de pouvoir remplir cette condition à partir d'un carbazole extrait du goudron de houille. D'autre part l'évolution du marché de l'antracène est devenue tel qu'un atelier carbazole devenait absolument non rentable. Donc sur le plan économique le projet était à abandonner.

Sur le plan industriel un tel changement de cap immédiat est courant quelle que soit d'ailleurs l'industrie concernée.

Qu'en est-il sur le plan académique, où les problèmes sont généralement envisagés pour le moyen ou le long terme et où les structures sont mal adaptées à des changements d'objectifs inopinés ?

Si nous analysons les difficultés rencontrées elles reposent en premier lieu sur la stabilité du système carbazolique dans certaines conditions (Ex. : récupération du carbazole lors de l'oxydation par RuO₄ du THC) ou bien sa polymérisation dans d'autres.

C'est pourquoi nous avons beaucoup espéré de la transformation des dérivés dont nous avons pu mettre au point les synthèses :

tétrahydro-1,2,3,4 et dihydro-1,4 carbazoles, oxo-1 et oxo-4 THC, hydroxy-1 et hydroxy-2 THC

Malgré tous nos efforts, il nous a été impossible soit par les voies oxydatives soit par les réactions d'ouverture du cycle semiaromatique de réaliser notre objectif. Il est vraisemblable que c'est maintenant au caractère de dialkyl-2,3 indole des dérivés étudiés (cf THC) que l'on peut attribuer ces échecs.

Compte tenu du temps imparti il ne nous a pas été possible de mettre en oeuvre d'autres projets et nous avons abordé la deuxième partie qui nous a été proposée avec le double objectif de tester la fiabilité de l'alkylation réductrice des brais en vue de leur solubilisation et d'aborder l'étude de substances modèles hétéroatomiques.

Nous avons pu montrer que, si la réaction était reproductible sur le plan des bilans pondéraux et du % de solubilisation, son mécanisme était complexe. Les produits obtenus ne résultent pas uniquement d'un mécanisme d'alkylation accompagnée de réduction : un pourcentage élevé de composés proviennent d'une simple alkylation soit sur les cycles aromatiques soit sur les hétéroatomes.

Il semble qu'une différence significative apparaisse à ce niveau entre le comportement des brais selon leur traitement de maturation, les brais maturés réagissant davantage par simple alkylation.

Ces résultats seraient à approfondir et une suite à notre travail pourrait envisager les points suivants :

Essais comparatifs d'alkylation sur un brai formé à 3 degrés de maturation : brai vierge, demi-maturé, mûré.

L'alkylation devrait être conduite dans diverses conditions :

alkylation non réductrice (NH₂Na-NH₃)

réductrice avec agent transfert d'électrons

réductrice (cf nos conditions)

réductrice avec la sultone (cf p. 68)

Des substances modèles plus condensées, se rapprochant des modèles proposés par C. RISCHNER, devraient être envisagées. Un premier modèle pourrait être le coronène.

Un facteur qui nous semble important, suite à notre étude, est celui de la topologie de la "molécule" de brai et son influence sur les possibilités d'accès du réactif.

A N N E X E S

ANNEXE 1

METHODE D'EXTRACTION SELON SIGRI APPLIQUEE AUX BRAIS

Dans un ballon à col rodé on met 10g de brai broyé et tamisé ($< 0,250\text{m/m}$), on ajoute 750 ml de toluène pur. L'ensemble est porté à reflux sous agitation pendant 1/2 heure.

On filtre rapidement à chaud sur fritté en verre (n° 4). La partie insoluble est lavée au toluène chaud 3 fois, puis au toluène à température ambiante jusqu'à ce que le filtrat devienne incolore. La fraction insoluble est séchée à 140°C sous vide pendant 30 minutes.

Remarque : La même méthode peut être appliquée aux fractions alkylées des brais. Dans ce cas nous sommes amenés à travailler sur de plus petites quantités (2g).

En conservant le même mode opératoire (2g d'échantillon pour 150 ml de toluène), la fraction insoluble est mieux récupérée sur filtre millipore que sur fritté.

Remarque :

La méthode pratiquée par HGD Vendin suit le même protocole que celui utilisé dans notre laboratoire, moyennant quelques petites différences :

- tamisage $< 0,36$ au lieu de $0,25\text{ m/m}$
- la quantité de toluène utilisée pour 2g de brai est de 100 ml au lieu de 150 ml
- lavage du TI avec 400 ml de toluène chauffé à ébullition contrairement à notre cas où le lavage est fait avec du toluène chaud, puis froid jusqu'à filtrat incolore.

ANNEXE 2

METHODE D'ALKYLATION REDUCTRICE SANS AGENT DE TRANSFERT D'ELECTRONS = BRAIS ET
SUBSTANCES MODELES

1) Réaction d'A.R.

Dans un ballon tricol muni d'une agitation mécanique surmonté d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et balayé par un courant d'azote, on introduit 60 ml de diméthoxyéthane (DME) + 8ml de polyglyme. L'ensemble est plongé dans du méthanol à -45°C. Quand la solution devient blanchâtre, on introduit 2g de potassium coupé en petits morceaux. Après 10 à 20 minutes la solution se colore en bleue. On agite tout en maintenant la température entre -42 et -38°C pendant 30 minutes. On ajoute alors 2g de fraction à alkyler à la solution devenue bleu foncé. Après 3 heures, on ajoute goutte à goutte 12ml de nBuI dilué dans 12 ml de DME.

A ce moment on arrête de refroidir. Le courant d'azote et l'agitation sont maintenus pendant 20 heures. On ajoute 100 ml d'éthanol absolu en prenant soin de bien détruire tout le potassium restant.

2) Isolement du produit de l'A.R.

2.1. Cas des brais

L'ensemble de la solution est concentré par évaporation jusqu'à obtention d'un liquide pâteux, que l'on verse dans 2l d'eau glacée, on rince le ballon avec peu de DME, puis à l'eau.

Après homogénéisation, le précipité obtenu est séparé sur fritté (n° 3) puis lavé à l'eau chaude (~70°C) pour éliminer les sels de potassium. L'échantillon alkylé est séché à 110°C sous vide pendant 1 heure.

2.2. Cas des substances modèles - Réduction et Alkylation réductrice

Qu'il s'agisse du produit de réduction sans alkylation (décomposition à l'éthanol absolu après 3 heures de réaction avec le potassium dissous) ou d'alkylation réductrice (Ajout de l'agent alkylant après 3 heures de réaction avec le métal et décomposition à l'éthanol absolu 20 heures après), le mélange réactionnel est ensuite décomposé dans 2l d'eau glacée

Si le produit obtenu est solide :

on filtre sur fritté, lave à l'eau. Après séchage, à 100°C on extrait à l'éther ou au dichlorométhane, puis après traitements usuels, le solide obtenu est analysé, après séchage sous vide à 70°C.

Si le produit obtenu est liquide, on extrait à l'hexane ou à l'heptane, on lave plusieurs fois à l'eau, puis soumet aux traitements habituels. Certaines huiles peuvent cristalliser partiellement.

Dans le cas d'extraction par l'hexane, nous avons remarqué dans certains cas la présence de paraffines détectées par chromatographie capillaire (impuretés de l'hexane).

ANNEXE 3

Osmométrie à tension de vapeur

Appareil : KNAUER

Solvant : pyridine à 37°C

ANNEXE 4

Analyse élémentaire (METZ)

Appareil : Microanalyse CARLO-ERBA

Gaz vecteur : Hélium

Température du four : 1050°C

Éléments analysés : C, H, N par détection chromatographique de
CO₂, H₂O, N₂

Prise d'essai : 0,3 à 0,7 mg

Balance : CAHN - HP

ANNEXE 5

Résonance magnétique nucléaire ¹H (METZ)

Appareil BRUKER WP 80 SY à transformée de Fourier

Tête H réglée sur 80,13 MHz

Température de la tête 28°C

Pulse 90°C : 10 μs

Temps d'acquisition : 1,6 s

Découpleur large bande : 10 W

Solvant : CDCl₃ + TMS ou DMSO+TMS

Concentration : 20%

ANNEXE 6

Résonance magnétique nucléaire
Spectromètre BRUKER AC 200

RMN 1H : - 200 MHz

- + température ambiante
- Diamètre du tube : 5 mm

RMN 13C :- 50,3 MHz

- Température ambiante
- Diamètre du tube : 10 mm
- Programme : INUGATE
 - *sans effet NOE
 - * découplage du proton
- Pulse 90°C : 11 μ s
- Temps de relaxation entre deux acquisitions : 30s
- Acquisition (Scanner)
- Fenêtre spectrale : 11904, 7Hz 236,5 ppm

Solvant : C2D2C12 + CS2 + Dioxanne

ANNEXE 7

Chromatographie capillaire (MARIENAU)

Appareil : 3300 VARIAN

Colonne : capillaire 50m, CP Sil-5-CB CHROMPACK

∅ 230 microns épaisseur du film : 0,11

Températures : Injecteur : 320°C

Détecteur : 300°C

Début : 60°C pendant 5' puis 10°C/mn jusqu'à 280°C

Détecteur : FID (ionisation de flamme)

Intégrateur : HEWLETT-PACKARD HP1000

BIBLIOGRAPHIE

Table traçante : BENSON 1102 Version 10

ANNEXE 8

chromatographie capillaire - Spectrométrie de masse
(CC-SM)

Colonne et phase : SIL 5 CB WCOT capillaire silice fondue

Caractéristique : long : 25 m

Diamètre : int. 0,22 mm, ext. : 0,35 mm

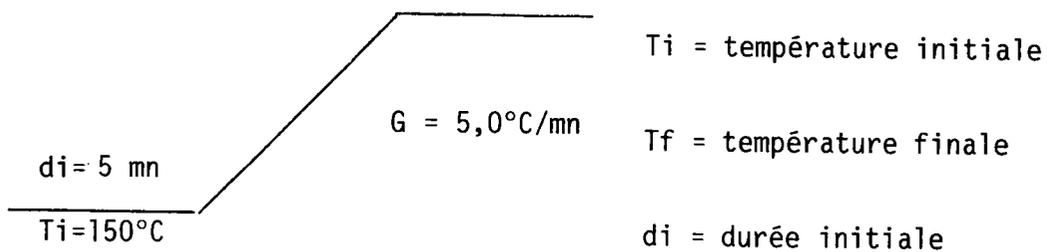
Epaisseur du film 0,12 microns

Température max. : Isotherme 300°C, programmée 325°C

Gaz porteur : He sous 0,90 bar

T° injecteur : 350°C

Tf = 290°C



Source de température : 247°C (1,90)

Mode injection : SPLIT

Mode d'ionisation : EI 70 eV

Concentration : 2 microlitre (CH₂C12)

Appareils :

Spectromètre de masse : NERMAG R10-10C

Four chromato. - DELSI DI 700

Calculateur : PDP 11/23 PLUS (DEC)

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

- (1) Documents Schell - L'énergie en quelques chiffres 1986.
- (2) D. VALLES, J.C. LAUER, D. CAGNIANT, I. ZANELLA,
soumis à Fuel, 1987.
- (3) Conférence présentée par M. ZANDER (CdF Chimie - EP)
Recherches Lorraines - ATS - PARIS 3 Mai 1984.
- (4) Informations Chimie 1983 p. 175.
- (5) C. RISCHNER, Doctorat Ingénieur CNAM METZ 1985.
- (6a) M. ZANDER, J. HAARE, H. DRESSKAMP
Erdöl und Kohle, 35, 65 (1982).
- (6b) M. ZANDER
Erdöl und Kohle 38,496 (1985).

PARTIE I

- (7) GRAEBE, GLASER
Ann. der Chem., 163, 343 (1872)
- (8a) H.G. FRANCK et G. COLLIN,
Steinkohlenteer, Springer-Verlag, p. 181, 1968
- (8b) Y. YAMASE
Nippon Steel Chemical Co. R&D Lab. Coal Tar Chemistry
Utilization of Polycyclic Aromatic Compounds 1987.
- (9) R.S. KAPIL, "The Alkaloids 13, 273, 1971, Editeur RHF.
Monske, Academic Press, NEW-YORK.
- (10) A. KLEEMANN, J. ENGEL
Pharmazeutische Wirkstoffe - G. Thieme Verlag p. 143, 1982.
- (11) H. DRESSLER et M.E. BAUM,
J. Org. Chem., 2b, 102, 1961.
- (12) M. YAMODA,
Korn Taru 12, 668, 1960 (CA 61, 11969c, 1964).
- (13) T. FAIZIEV, A. SAFAEV,
USSR Patent 399,506 (CA 80, P82656g (1974)).
- (14) S.O'BRIEN, D.C.C. SMITH
J. Chem. Soc. 4609,(1960).
- (15) J.W. ASHMORE, D.C. RADLICK, G.K. HELMKAMPS
Synth. Commun. 399 (1976).

- (16) J.W. ASHMORE, G.K. HELMKAMP,
Org. Prep. Proced. Int., 8, 233 (1976).
- (17) B. ROBINSON,
Nature (London) 210, 520 (1966).
- (18) W.A. WATERS, J.E. WHITE,
J. Chem. Soc., C, 740 (1968).
- (19) J.M. BOBBITT, C.L. KULKARNI, J.P. WILLIS
Heterocycles 15, 495 (1981).
- (20) H.J. TEUBER et G. STAIGER
Chem. Ber. 87, 1251 (1954) ; 92, 2395 (1959).
- (21) D.A. SHIRLEY
Preparation of organic Intermediates, John Wiley ed. 1951, p. 218.
- (22) A. CIPICIANI, S. CLEMENTI, P. LINDA, G. SAVELLI et G.V. SEBASTIANI
Tetrahedron 32, 2595 (1976).
- (23) J.B. KYZIOŁ, A. XYZNIAK,
Tetrahedron, 36, 3017, (1980)
- (24) P.P. KARPUKHIN et O.I. LEVCHENKO
Khim. Prom. Nauk - Tekhn. Zb - p. 18-20 (1963).
- (25) H.W. GSCHWEND, H.R. RODRIGUEZ,
Org. React., 26, 1 (1979).
- (26) O.A. JONCZYK, M. MACHOSZA
Rocz. Chem. 49, 1203, (1975) (CA 84, 30793n-1976).
- (27) R.S. DAVIDSON, A.M. PATEL, A. SAFDAR,
J. Chem. Res. (S) p.88-89 (1984).
- (28a) D. HELLWINCKEL, H. SEIFERT,
Justus Liebigs Ann. Chem., 762, 29, 1972 ; Chem. Ber. 105, 880, 1972.
- (28b) C. BUCHANAN, S.H. TUCKER,
J. Chem. Soc, 2750 (1958).
- (28c) R. GLOSER, J.F. BLOUNT, K. MISLOW
J. Amer. Chem. Soc. 102, 2777 (1980).
- (29) G.P. SHARNIN, U.S. SERGEEV, M.I. SHAPSHIN,
Izv. Ujzssh, Ucheln, Zaved Khim. Tekhnol, 18, 1519 (1975)
(CA 84,74028w,1976).
- (30) W. SCHWARZE,
US Patent 2, 954, 377 (1960); (CA 55, P4548a (1961)).
- (31) V.P. LOPATINSKII, E.E. SIROTKINA, M.M. ANOSOVA
Izv. Tomsk. Politekhn Inst., 111, 36 (1961) ; (CA 58, 2422c (1963)).
- (32a) Z. ZIELINSKA, A. HOPFINGER, J. GUTOWSKI
Rocz Chem. 43, 1283 (1969) ; (CA 71, 124109c (1969)).

- (32b) H. HELLMANN, I. COSCHMANN,
Chem. Ber. 87, 1684, (1954).
- (33) E. HANNIG, B. SCHOLESS
Arch. Pharm. (Weinheim) 296, 536, (1963).
- (34) Y. OIKAWA, O. YONEMITSU,
Heterocycles, 4, 1859, (1976) et J. Org. Chem. 42, 1213, (1977).
- (35) P. BRUCK
Chem. Comm., 1690 (1970).
- (36a) G. CIAMICIAN, C. ZATTI
Gazz. Chim., 10, 386 (1885).
- (36b) C.V. ZANETTI
Ber., 26, 2006 (1893).
- (37) W. FREUDENBERG
"Heterocyclic Compounds" Elderfield Ed. 3, p. 291, Wiley, N.Y. 1952.
- (38) W.C. SUMPTER, F.M. MILLER,
Chem. Heter. Comp., 8, 70, (1954).
- (39) T.S. STEVENS,
Chemistry of carbon Compounds (E.H. Rodd Ed.) Vol. IVA, Elsevier.
Amsterdam, p. 120 1957.
- (40) R. LIVINGSTONE
"Chemistry of Carbon Compounds (E.H. Rodd Ed.) Vol. IVA, Elsevier,
Amsterdam, 1973, 2e Edit. p. 486.
- (41) J.A. JOULE,
Advances in Heterocyclic Chemistry 35, p. 83, Academic Press 1984.
- (42) C.N. BIRD, G.W.H. CHEESEMAN
Comprehensive Heterocyclic Chem., 4, 1984 Pergamon.
- (43) D.G. LEE,
Oxidation in Organic Chemistry, 4 part. B - W.S. TRAHANOWSKY
Ed. Academic Press 1973.
- (44) D.N. PIATOK, G. HERBST, J.W. CHA, E. CASPI,
J. Org. Chem., 34, 1161 (1969).
- (45) A. CAPUTO, R. FUCHS
Tetrahedron Lett. 4724 (1967).
- (46) J. TSUJI, M. TAKAYANAGI,
Tetrahedron, 34, 641 (1978).
- (47) M. ROGIC et T.R. DEMMIN,
J. Amer. Chem. Soc. 100, 5472 (1978).
- (48) E. WOLTHUIS,
J. Chem. Educ., 56, 343, (1979).

- (49) H. ZINNES,
U.S. Patent 3, 892, 766 July 1, 1975.
- (50) A.Mc. KILLOP, J.C. FIAUD, R.P. HUG,
Tetrahedron, 30, 1379 (1974).
- (51) K.W. FIELD, J. P. SHIELDS, J.M. STANDARD,
J. Chem. Education n° 7, 62, p. 637 (1985).
- (52) B.W. LARNER, A.T. PETERS,
J. Chem. Soc., 680 (1952).

PARTIE II

- (53) D. DUMAY - thèse Université de METZ 1985.
Etude analytique et valorisation des produits lourds issus des
traitements du charbon et du pétrole.
- (54) M. ALULA, D. DUMAY, D. CAGNIANT
Communication présentée à l'International Conference on Coal Sciences
1987, 26-30 Octobre MAASTRICHT.
Publication soumise à Fuel Processing Technology.
- (55) B.C. BOCKRATH, F.K. SCHWEIGHARDT,
Fuel, 57, 4 (1978).
- (56) B.C. BOCKRATH, F.K. SCHWEIGHARDT,
Anal. Chem., 51, 1164 (1979).
- (57) J.N. ROUZAUD,
Thèse d'Etat, Université d'Orléans 1984.
- (58) M. ALULA,
Thèse Université de METZ, travail en cours.
- (59) HASLAZ
Erdöl und Kohle 31, 480 (1978) ; 32, 571 (1979).
- (60) M. FARCASIU,
Fuel, 57, 9 (1977).
- (61) P. CLEON,
Thèse Docteur Ingénieur, METZ 1984.
"Contribution à l'étude des hydroliquéfiats de charbon : Développement
de techniques analytiques informatisées".
- (62) J.J. DELPUECH, D. NICOLE, D. CAGNIANT, P. CLEON, M.C. FOUCHERES,
D. DUMAY, J.P. AUNE, A. GENARD,
Fuel Proc. Techn. 12, 205 (1986).
- (63) J.C. LAUER, D.H. VALLES HERNANDEZ, D. CAGNIANT
Fuel (en cours de parution).

- (64) A. GENARD
Thèse Docteur Ingénieur Marseille 1987
- (65) R.B. WILLIAMS
ASTM Sp. Techn. Publ. 224, 168 (1958).
- (66) J.K. BROWN, W.R. LADNER
Fuel 39, 87 (1960).
- (67) S. GILLET, R. RUBINI, J.J. DELPUECH, J.C. ESCALIER, P. VALENTIN,
Fuel 60, p. 221 et 226 (1982).
- (68) J.M. DAUBENFELD,
Thèse Doctorat NANCY I (1984).
- (69) J.J. DELPUECH, D. NICOLE, M. LEROUX, P. CHICHE, S. PREGERMAIN,
Fuel, 65, 1600 (1986).
- (70) J.J. DELPUECH, D. NICOLE, J.M. DAUBENFELD, J.C. BOUBEL,
Fuel, 64, 325 (1985).
- (71) R. BENNET, H. GUNTHER,
Angew. Chem. Int. Ed. 22, 350 (1983).
- (72) E.W. HAGAMAN et M.C. WOODY
Proc. Int. Conf. Coal. Sci. Dusseldorf 1981, p. 807.
- (73) A.M. VASSALLO, Fuel 63, 1236 (1984).
- (74) L.M. STOCK,
Coal Science, Vol. 1, Academic Press (1982).
- (75) M.W. HAENEL, V.B. RICHTER et H. HILLER
Angew. Chem. Ind. Ed. Engl., 24, 342 (1985).
- (76) K. NIEMANN et U.B. RICHTER
Fuel 58, 838 (1972).
- (77) M.W. HAENEL, R. MYNOTT, K. NIEMANN, U.B. RICHTER, L. SCHANNE,
Angew. Chem. Ind. Ed. Eng., 92, 653 (1980).
- (78) I. MOCHIDA, K. KUDO, K. TAKESHITA, R. TAKAHASHI, Y. SUETSUGU, J. FURUMI,
Fuel, 53, 253, (1974).

PARTIE III

- (79) J.M. ABBOTT, O. ERBATUR, A.F. GAINES,
Fuel, 63, 1441, 1984.
- (80) O. ERBATUR, A.F. GAINES,
Proceeding on Conf. Coal Science Sydney 1985.

(81) B. EBERT

Fuel, 65, 144, 1986.

(82) D. SARGENT, G.A. LUX,

J. Amer. Chem. Soc., 90, 7160, (1968).

(83) G.D. SARGENT, J.N. CRON, S. BANK

J. Amer. Chem. Soc. 88, 5363 (1966).

(84) E.J. MORICONI, F.T. WALLEBERGER et W.F. O'CONNOR,

J. Org. Chem. 24, 86 (1959).

RESUME

Dans le cadre de la contribution à la valorisation des co-produits de cokéfaction du charbon notre travail comprend deux parties.

La première représente des essais de transformation par voie chimique du carbazole en indole, produit à grande valeur ajoutée, soit par :

- une oxydation directe du carbazole lui-même par les oxydants classiques (KMnO_4 , CrO_3 , HNO_3 etc...)
- ou par une réduction douce dans le but de fonctionnaliser le carbazole, par conséquent rompre sa stabilité aromatique, et le rendre plus réactif. L'oxydation ménagée du dérivé carbazolique ainsi obtenu devait conduire au dérivé indolique après clivage.

La seconde partie de ce travail a été consacrée à l'étude de la structure des brais (50% des co-produits de la cokéfaction) à l'aide de l'alkylation réductrice. L'extraction aux solvants sélectifs des brais conduit à une partie soluble et une partie insoluble.

L'alkylation réductrice augmente la solubilité de cette dernière, et permet ainsi son analyse ultérieure.

Dans le but de mieux comprendre le mécanisme, nous avons appliqué l'alkylation réductrice à des substances modèles présentes dans les co-produits de la cokéfaction.

Une telle étude nous a permis de déterminer le taux d'alkylation, son mode et sa compétition avec la réduction, réaction concurrente.

MOTS CLES :

- Valorisation	- Brais
- Carbazole	- Extraction
- Transformation	- Fractionnement
- Indole	- Alkylation réductrice
- Oxydation	- Alkylation
- Réduction	